UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1940-1941 — N° 314

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE
DU
PHOSPHURE DE ZINC

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le mercredi 18 décembre 1940

PAR

Paule BOIRIE

Née à Bordeaux (Gironde) le 30 Décembre 1902

Examinateurs de la Thèse :

MM. LABAT, professeur..... *Président*
GOLSE, professeur .....
VITTE, professeur..... *Juges*
CASTAGNOU, agrégé.....

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1940

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536523_0076

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1940-1941 — N° 314

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE
DU
PHOSPHURE DE ZINC

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le mercredi 18 décembre 1940

PAR

Paule BOIRIE

Née à Bordeaux (Gironde), le 30 Décembre 1902

Examinateurs de la Thèse :

MM. LABAT, professeur..... *Président*

GOLSE, professeur ..... } *Juges*

VITTE, professeur..... } *Juges*

CASTAGNOU, agrégé..... } *Juges*

BORDEAUX
IMPRIMERIE E. DROUILLARD
PLACE DE LA VICTOIRE, 3

1940

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOYEN : M. MAURIAC. — **ASSESSEUR** : M. LABAT
DOYEN HONORAIRE : M. C. SIGALAS

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. MOURE, BARTHE, DENIGÈS, BEILLE, CHAVANNAZ, C. SIGALAS, SABRAZÈS, BÉGOUIN, DUPOUY, A. MANDOUL.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	MAURIAC / DUPÉRIÉ
Clinique chirurgicale et gynécologique	GUYOT
Clinique chirurgicale	PAPIN
Pathologie et thérapeutique générales	CARLES
Clinique d'accouchements	ANDÉRODIAS
Anatomie pathologique et microscopie clinique	DAMADE
Anatomie	VILLEMIN
Anatomie générale et histologie	G. DUBREUIL
Hygiène	LEURET
Médecine légale et déontologie	LANDE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale	RÉCHOU
Chimie	CHELLE
Botanique et matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Zoologie et parasitologie	N...

	MM.
Médecine expérimentale	AUBERTIN
Physiologie	FABRE
Clinique ophtalmologique	TEULIÈRES
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	ROCHER
Clinique médicale des maladies des enfants	CRUCHET
Chimie biologique et médicale	MACHEBŒUF
Physique médicale et pharmaceutique	WANGERMEZ
Médecine coloniale et Clinique des maladies exotiques	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	N...
Clinique des maladies des voies urinaires	DUVERGEY
Clinique des maladies nerveuses et mentales	ABADIE
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et hygiène appliquée	LABAT
Hydrologie thérapeutique et Climatologie	CREYX
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ

MM. LACOSTE (Histologie), PERY (Obstétrique), PERRENS (Maladies mentales), R. SIGALAS (Parasitologie et sciences naturelles), JEANNENEY, CHARRIER (Chirurgie générale)

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Anatomie	DUFOUR
Physiologie	FRANCK
Médecine générale	PIECHAUD / DELMAS-MARSALET / DE GRAILLY / FONTAN / BROUSTET / DERVILLEE / SARIC / DUBARRY
Chirurgie générale	LOUBAT / MASSÉ

	MM
Chirurgie générale	DARGET / MAGENDIE / POUYANNE
Obstétrique	RIVIÈRE / MAHON
Ophtalmologie	BEAUVIEUX
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	JOULIA
Physique médicale	AURIAC
Chimie générale pharmaceut. et toxicologie	CASTAGNOU
Histoire naturelle pharmaceutique	GIRARD
Pharmacie	MESNARD / GRANGER
Histoire naturelle médicale et parasitologie	R. MANDOUL

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	JEANNENEY
Accouchements	RIVIERE
Pathologie médicale	DELMAS-MARSALET
Puériculture	FAUGÈRE
Zoologie et parasitologie	R. SIGALAS
Médecine légale	DERVILLÉE
Urologie	DARGET
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI

	MM.
Ophtalmologie	CABANNES (en congé)
Physique médicale et pharmaceutique	AURIAC
Anatomie	J. BEAUVIEUX
Chimie minérale	CASTAGNOU
Botanique	GIRARD
Pharmacie galénique	MESNARD
Bactériologie	MOUREAU
Physiologie	PETITEAU

Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes ..... N...

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV
BIBLIOTHÈQUE
TALENCE

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MON MAITRE DE STAGE

MONSIEUR GEORGES FLEURY

DOCTEUR ÈS SCIENCES ET DOCTEUR EN PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

LAURÉAT DU MINISTÈRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

EXPERT PRÈS LE TRIBUNAL CIVIL DE BORDEAUX

CORRESPONDANT NATIONAL DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

CROIX DES SERVICES MILITAIRES VOLONTAIRES

CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

CHEVALIER DU MÉRITE AGRICOLE

OFFICIER DU NICHAN-IFTIKHAR

A MES CAMARADES

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ MESNARD

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ CASTAGNOU

A MES MAITRES DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
ET DE PHARMACIE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR R. SIGALAS

DIRECTEUR DU LABORATOIRE MARITIME
DE L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES DE PARIS

DIRECTEUR DE LA STATION BIOLOGIQUE D'ARCACHON

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

CROIX DE GUERRE

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. VITTE

PROFESSEUR DE PHARMACIE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

OFFICIER D'ACADÉMIE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR WANGERMEZ

PROFESSEUR DE PHYSIQUE MÉDICALE ET PHARMACEUTIQUE

RADIOLOGISTE DES HÔPITAUX

SOUS-DIRECTEUR
DU CENTRE RÉGIONAL DE LUTTE CONTRE LE CANCER
DE BORDEAUX ET DU SUD-OUEST

OFFICIER D'ACADÉMIE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHELLE

PROFESSEUR DE CHIMIE

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GOLSE

PROFESSEUR DE BOTANIQUE ET MATIÈRE MÉDICALE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN DES HÔPITAUX

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. LABAT

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE

PHARMACIEN-CHEF DES HÔPITAUX

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Vers vous, cher et vénéré Maître, s'élève ma meilleure pensée, toute de gratitude et d'affection. Au cours des années passées à votre laboratoire, il m'a été donné de pouvoir apprécier vos hautes qualités de cœur et aussi d'admirer l'étendue de votre vaste savoir. Je suis fière d'être votre élève et je vous exprime ici toute ma reconnaissance.

AVANT-PROPOS

S'il est un devoir agréable à remplir avant de présenter cette thèse, c'est certainement celui de témoigner notre reconnaissance à ceux qui nous aidèrent à la réalisation de ce travail.

Nous ne saurions manquer d'adresser à M. le Docteur J. Feytaud, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, Directeur de la Station de Zoologie Agricole du Sud-Ouest, tous nos remerciements pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli, mettant à notre disposition non seulement sa bibliothèque et ses travaux personnels, mais encore ses nombreuses connaissances sur une partie de la question qui nous intéresse.

Que M. le Professeur Wangermez trouve ici l'expression de notre gratitude. C'est, en effet, à l'aide compétente et empressée de M. le Docteur Castebert, son assistant au Laboratoire de Physique Expérimentale, et à M. le Docteur Delos, son préparateur, que nous devons les microphotos de cette thèse.

Nous n'aurions garde d'oublier M. Servanton, notre camarade, pharmacien, assistant au Laboratoire de Toxicologie et Hygiène appliquée de la Faculté de Bordeaux, qui nous a guidé dans nos toutes premières recherches toxicologiques, et M^lle^ Larcebeau, préparateur au Laboratoire : son aide amicale, consciencieuse, dévouée, nous a été précieuse; nous lui gardons une affectueuse reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

CHIMIQUE ET TOXICOLOGIQUE

DU PHOSPHURE DE ZINC

INTRODUCTION

Le phosphure de zinc est un produit toxique inscrit au tableau A du Codex.

Depuis les travaux de M. Malenotti, Directeur de l'Observatoire Phytopathologique de Vérone, en 1929, on l'a utilisé pour combattre, sous forme d'appâts empoisonnés, un insecte assez étrange, appelé communément taupe-grillon ou courtilière (nom tiré du vieux français « courtil » qui signifie jardin) [7] et que les savants dénomment *Gryllotalpa grillotalpa* Linné, ou *Grillotalpa vulgaris* Azam, ou *Grillotalpa vulgaris* Latreille, ou *Curtilla gryllotalpa* Kirby.

Au moment même [12] où l'Association professionnelle de la Phytopharmacie a décidé la création de sections régionales destinées à permettre la collaboration active de tous les pharmaciens dans la lutte contre les parasites des végétaux, il nous a paru intéressant de mettre au point, dans ce travail, les connaissances actuelles sur le phosphure de zinc et d'apporter notre contribution à son étude.

Dans la première partie, après un examen rapide des préparations et des propriétés du phosphure de zinc, nous nous sommes attaché à la caractérisation analytique du phosphore et surtout du zinc, dont il n'est pas nécessaire de souligner l'importance en toxicologie.

Ensuite, nous avons fixé la composition quantitative du phosphure de zinc, en dosant le phosphore d'une part, et, d'autre part, le zinc.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons recherché une technique de microdosage du zinc, à seule fin de retrouver dans un cas d'intoxication probable par le phosphure de zinc, le zinc, métal fixe qui subsiste toujours, même si le phosphure d'hydrogène apparu dans la décomposition ne peut être décelé.

Cette technique, nous l'avons appliquée à la recherche toxicologique.

La troisième partie est réservée à l'étude de quelques intoxications chez le poulet et chez la courtilière.

Ce travail nous semblerait incomplet si, dans une quatrième partie, nous n'avions donné quelques brèves indications sur la législation actuellement en vigueur, concernant le phosphure de zinc.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE DU PHOSPHURE DE ZINC

CHAPITRE PREMIER

Préparations, propriétés

I. — PRÉPARATIONS

Si nous consultons le traité de Pascal [26], nous voyons qu'il existe plusieurs phosphures de zinc qui ont été préparés, soit par combinaison directe des deux éléments, soit par l'action du zinc sur l'acide phosphorique ou sur un phosphate à haute température.

Le phosphure de zinc P_2Zn_3 s'obtient par l'action des vapeurs de phosphore sur le zinc en limaille ou en vapeur.

En chauffant dans un creuset un mélange d'oxyde de zinc, d'anhydride phosphorique et de charbon, ou de sulfure de zinc, de phosphate de magnésium et de charbon, Renault prépare le même composé en prismes brillants et fusibles.

Cet auteur a obtenu le phosphure P_4Zn_3, masse rouge amorphe, par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyphosphure de zinc; de manière semblable, il obtient des aiguilles du composé PZn.

En chauffant du chlorure de zinc avec du phosphure de baryum, Hvoslef et Röse ont caractérisé le phosphure P_2Zn, écailles grises, décomposables par la chaleur, sans action sur les acides.

Il existe encore le phosphure de zinc P_4Zn, poudre jaune très oxydable, obtenu quand on attaque le phosphure ordinaire P_2Zn_3 par l'acide chlorhydrique étendu.

II. — PROPRIÉTÉS

Le phosphure de zinc P_2Zn_3 [34] ne s'oxyde à l'air qu'à une température élevée. Il est moins fusible que le zinc et se volatilise au delà de son point de fusion.

Sa vapeur, dirigée dans un récipient fortement chauffé, se condense en aiguilles feutrées qui présentent moins de stabilité à l'air humide, car elles répandent l'odeur d'hydrogène phosphoré. Sa densité calculée est de 2,46.

Le phosphure de zinc se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique avec dégagement d'hydrogène phosphoré; il se dissout entièrement dans l'acide azotique.

Le sulfure de carbone le transforme en sulfure de zinc et le fluor l'attaque au rouge.

CHAPITRE II

Caractères analytiques du phosphure de zinc. Nouvelle réaction microchimique de caractérisation de l'ion zinc

Le phosphure de zinc présente les caractères analytiques de ses deux constituants : le phosphore et le zinc.

I. — CARACTÈRES ANALYTIQUES DU PHOSPHORE

On obtient le phosphore du phosphure de zinc, sous forme de phosphure d'hydrogène, d'odeur alliacée particulière, toutes les fois qu'on provoque la réaction :

$$P_2Zn_3 + 6\,XH = 2\,PH_3 + 3\,X_2Zn$$
(X = OH ou un radical acide).

Dans l'atmosphère où se dégage PH_3, un papier imprégné de nitrate d'argent noircit, le papier au chlorure de mercure II prend une teinte jaune par formation d'un complexe sur la composition duquel nous reviendrons, et le papier à l'iodomercurate de potassium de Denigès devient jaune orangé caractéristique, cette teinte étant différente de celle obtenue dans les mêmes conditions avec l'hydrogène arsénié.

Le phosphure d'hydrogène est spontanément inflammable : la flamme, ainsi produite, peut être examinée au spectroscope et la position des raies est caractéristique du phosphure d'hydrogène.

II. — CARACTÈRES ANALYTIQUES DU ZINC

Le zinc sera décelé après solubilisation dans un acide, neutralisation et acidification par l'acide acétique, par formation de sulfure de zinc blanc en présence d'hydrogène sulfuré. Nous rappelons également la caractérisation du zinc par formation de vert de Rinmann (complexe d'oxyde de cobalt et de zinc), de ferrocyanure double de zinc et de potassium — précipité blanc à la base des principales méthodes de dosage — d'une fluorescence verte caractéristique en présence d'une solution chloroformique d'urobiline (Roman et Delluc), de sulfate de zinc et de pyridine (Denigès), de sulfocyanure de zinc et de pyridine (Spacu) et de mercurisulfocyanate cuivrique et zincique de forme cristalline et de couleur particulières (Montequi).

III. — NOUVELLE RÉACTION MICROCHIMIQUE DE CARACTÉRISATION DE L'ION ZINC

Recherches personnelles

La réaction de Montequi, dont nous venons de parler [22], nous a conduit à étudier un complexe auquel nous donnerons le nom de mercurisulfocyanate cobaltique zincique et qui nous semble mériter une place importante parmi les tests analytiques du zinc.

Nous rappellerons que le sulfocyanate mercurique est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfocyanate ammonique et potassique, en donnant des sels complexes ou mercurisulfocyanates alcalins.

Dans ces sels, l'anion $[(SCN)^4Hg]^{--}$ donne, avec les cations cobalteux, cuivrique ou zincique, des précipités alcalins de mercurisulfocyanates correspondants, respectivement bleu, vert et blanc.

Montequi a étudié la combinaison formée par l'addition

de mercurisulfocyanate alcalin à un mélange de sels cuivrique et zincique, et il a obtenu un composé cristallin violet foncé, presque noir, dont il a fait un des caractères analytiques du zinc.

Pourquoi n'y aurait-il pas également un mercurisulfocyanate cobaltique zincique et dans quelle mesure ce composé pourrait-il servir à la caractérisation, voire même au dosage du zinc ?

Les réactifs employés sont les suivants :

Une solution A de nitrate de cobalt :

Sel cobalteux $(NO_3)^2Co$, 6 OH_2 ...	0,50 g.
Acide sulfurique pur	V gouttes
Eau distillée	100 cm³.

Les sels de cobalt sont très hygroscopiques. Nous avons choisi des cristaux non déliquescents de nitrate de cobalt pur Poulenc, et, dans ces conditions, nous pouvons admettre que le titre de cette solution est tel que 1 centimètre cube correspond à très peu de chose près à 0,00099 Co.

Pour avoir une solution plus exactement titrée, on peut dessécher le sel à six molécules d'eau, à poids constant à cent degrés, et prendre un poids de sel anhydre correspondant exactement à cinquante centigrammes de sel hydraté.

Une solution B, solution de mercurisulfocyanate d'ammonium employée par Montequi :

Chlorure de mercure II (Cl_2Hg) ...	8 g.
Sulfocyanate d'ammonium	9 g.
Eau distillée	100 cm³.

Une solution mère de zinc telle que 1 cm³ = 0,01 g. de zinc.

Cette solution est faite à partir de zinc pur Rhône Poulenc que l'on attaque par l'acide chlorhydrique ou par

l'acide sulfurique à 50 pour 100. L'acide en excès est neutralisé par du carbonate de potassium jusqu'à commencement de précipitation de l'hydrate de zinc qu'on redissout dans la quantité juste suffisante d'acide.

Le mode opératoire employé est le suivant : à 1 cm³ de solution de zinc dilué au dixième, ajoutons une goutte de solution A (mesurée avec une pipette de 1 cm³ graduée en dixièmes de centimètre cube) et 0,5 cm³ de réactif B. Nous obtenons alors des cristaux bleu clair de forme caractéristique : les mêmes quantités de réactif A et de réactif B mises en présence ne donnent lieu, en l'absence de zinc, à aucun précipité.

Nous allons résumer nos recherches personnelles dans quelques tableaux :

Des conditions de précipitation

Première série d'expériences. — Tableau I

1 cm³	=	0,01 g. Zn	+	0,1 cm³ A +	0,5 cm³ B
	—		+	0,2 cm³ A +	—
	—		+	0,3 cm³ A +	—
	—		+	0,4 cm³ A +	—
	—		+	0,5 cm³ A +	—
	—		+	0,6 cm³ A +	—
	—		+	0,7 cm³ A +	—
	—		+	0,8 cm³ A +	—
	—		+	0,9 cm³ A +	—
	—		+	1,0 cm³ A +	—

On obtient un précipité bleu d'autant plus coloré que la proportion de sel de cobalt est plus grande par rapport à la quantité de zinc. Nous reviendrons plus tard sur les formes cristallines des précipités.

Un centigramme de zinc est déjà une dose élevée. Aussi, dans une deuxième série d'expériences, nous avons employé la solution de zinc précédente, diluée au dixième.

Deuxième série d'expériences. — Tableau II

(1)	1 cm³	=	0,001 g. Zn	+	0,1 cm³ A	+	0,5 cm³ B
(2)		—		+	0,2 cm³ A	+	—
(3)		—		+	0,3 cm³ A	+	—
(4)		—		+	0,4 cm³ A	+	—
(5)		—		+	0,5 cm³ A	+	—
(6)		—		+	0,6 cm³ A	+	—
(7)		—		+	0,7 cm³ A	+	—
(8)		—		+	0,8 cm³ A	+	—
(9)		—		+	0,9 cm³ A	+	—

Comme on le voit, les titres des deux solutions zinc et cobalt sont voisins. Dans (1) il y a un mélange de sulfocyanure mercure zinc avec le complexe mercure, zinc, cobalt; dans (2) la proportion de sulfocyanure double diminue, (3), (4) et (5) ne renferment plus que le complexe : jolis cristaux bleu clair en étoiles.

Les derniers tubes nous montrent, à côté du complexe, du sulfocyanure double de cobalt et de mercure en cristaux bleu plus foncé, groupés en oursins, peu abondants dans le tube (6) et fixés sur les cristaux du complexe. Ils prédominent dans le tube (9).

En résumé, pour une bonne caractérisation, on a intérêt à ce que la proportion du cobalt reste faible par rapport à celle du zinc.

De la sensibilité de la réaction

Troisième série d'expériences. — Tableau III

(1)	1.000 γ Zn	+	0,2 cm³ solution A	+	0,5 cm³ solution B
(2)	500 γ Zn	+	—	+	—
(3)	200 γ Zn	+	—	+	—
(4)	100 γ Zn	+	—	+	—
(5)	50 γ Zn	+	—	+	—
(6)	20 γ Zn	+	—	+	—
(7)	10 γ Zn	+	—	+	—

Le précipité apparaît presque instantanément en (1), (2), (3), et au maximum *au bout de cinq minutes* dans les derniers tubes. La quantité de zinc devenant plus faible par rapport à celle du cobalt, la coloration des cristaux est beaucoup plus foncée, mais leur forme reste caractéristique du complexe mercure, zinc, cobalt.

On peut accélérer la réaction en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On peut augmenter la sensibilité en diluant la solution de sel de cobalt au dixième, ceci surtout lorsqu'on opère en milieu assez concentré, quelques gammas par exemple dans un demi-centimètre cube.

On ajoutera alors 0,2 cm^3 de ce nouveau réactif à la solution de zinc et 0,5 cm^3 de réactif B.

De la spécificité de la réaction

Quatrième série d'expériences. — Tableau IV

MÉTAL	SEL EMPLOYÉ	TITRE DE LA SOLUTION	COULEUR DU PRÉCIPITÉ
Pb	Acétate de plomb....	1 cm³ ≠ 0,001 g. métal	Rien
Ag	Nitrate d'argent	—	Blanc
Sn	Chlorure stanneux ...	—	Blanc
Sb	Emétique	—	Rien
As	Arséniate de soude...	—	Rien
Bi	Chlorure de bismuth.	—	Rien
Cu	Sulfate de cuivre.....	—	Vert (décrits par Montequi)
Cd	Carbonate de cadmium.	1 cm³ ≠ 0,01 g.	Précipité bleu tardif, mais forme cristalline différente.
Fe	Perchlorure de fer...	1 cm³ ≠ 0,001 g.	Rouge
Cr	Chromate de potasse.	—	Rien
Al	Sulfate d'aluminium..	—	Rien
Ur	Nitrate d'urane	—	Rien
Mn	Sulfate de manganèse.	—	Rien
Zn	Chlorure de zinc.....	—	Rien
Ni	Chlorure de nickel ...	—	Bleu
Ba	Chlorure de baryum..	—	Rien
Sr	Acétate de strontium..	—	Louche jaunâtre
Ca	Chlorure de calcium..	—	Rien
Mg	Sulfate de magnésium.	—	Rien

Le précipité du complexe mercure, cadmium, cobalt est bleu. Mais la forme cristalline est nettement différente de celle du complexe mercure, cobalt, zinc.

Afin d'être plus précis, nous aurions désiré connaître le système cristallin auquel se rattachaient ces cristaux; leur petite taille ne l'a pas permis.

Aussi, pour rendre plus concrets les résultats de cette étude, nous y avons joint quelques microphotographies.

Cette réaction peut-elle être utilisée pour un dosage ?

Considérant la réaction de Montequi, on pouvait penser

effectuer un dosage colorimétrique du cuivre pour en déduire le poids du zinc contenu dans le complexe.

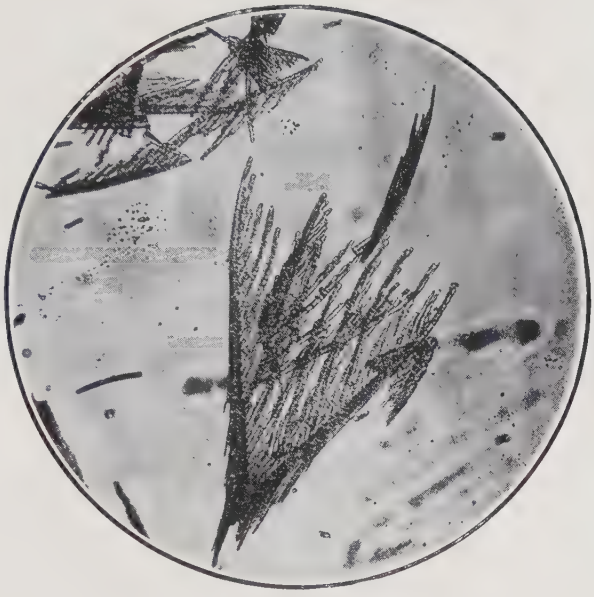
De même, la détermination du cobalt semblait peut-être conduire au même résultat. A cet effet, nous avons repris les précipités cristallins obtenus dans le tableau III par l'acide chlorhydrique bouillant. Ces solutions étaient rigoureusement évaporées à sec au bain-marie et le résidu repris par l'acide acétique contenant 10 pour 100 de sulfocyanure d'ammonium.

Nous obtenons des solutions bleu vert. Pour des doses de 1.000 γ, 500 γ, 200 γ, il y avait possibilité d'établir une échelle de teintes, mais à partir de 100 γ, 50 γ, 20 γ et 10 γ, les colorations les plus foncées apparaissaient pour les doses les plus faibles. Un examen qualitatif au microscope des cristaux à partir desquels nous avions fait ces solutions, nous montrait que la coloration plus foncée se produisait lorsqu'il apparaissait, à côté des cristaux caractéristiques du complexe, des cristaux de sel double de cobalt et de mercure.

Un dosage n'est donc exact que sur une très petite échelle et dans des conditions de technique bien déterminées, impossibles à réaliser en présence d'une solution de titre inconnu. Nous rangerons donc cette réaction à côté de celle de Montequi, pour en faire simplement un test du zinc.

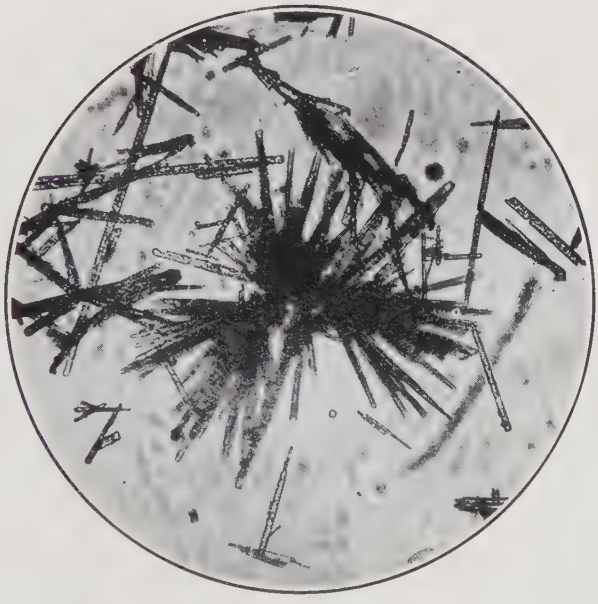
Il est à noter que Denigès, Chelle et Labat, dans leur « Précis de chimie analytique », signalent, à propos de la caractérisation du zinc par le réactif de Montequi, que pour de très faibles dilutions, le mercurisulfocyanate cuivrique et zincique est mélangé de mercurisulfocyanate de cuivre hydraté vert (voir microphotographie VI).

Enfin, dans son travail sur le dosage du zinc (impureté du cadmium pur) par la réaction de Montequi, H.-G. Isbell [14] dit que la sensibilité de la réaction est de 10^{-4} g. de Zn dans 5 cm^3 de solution de chlorure, et que son domaine d'utilisation est de 10^{-4} à 3×10^{-3} g. dans



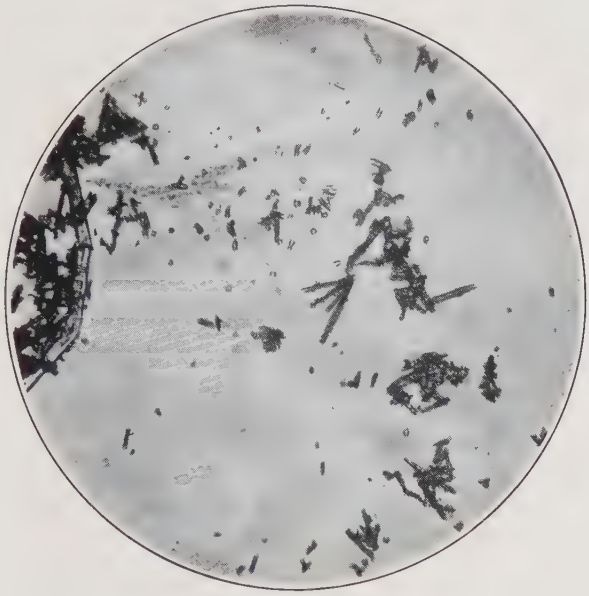
Microphotographie I

Sulfocyanure de mercure et de zinc.



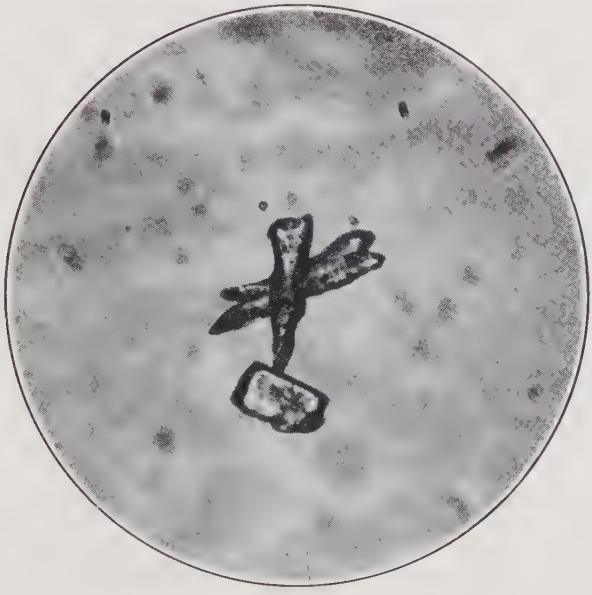
Microphotographie II

Sulfocyanure de mercure et de cobalt.



Microphotographie III

Sulfocyanure de mercure et de cuivre.

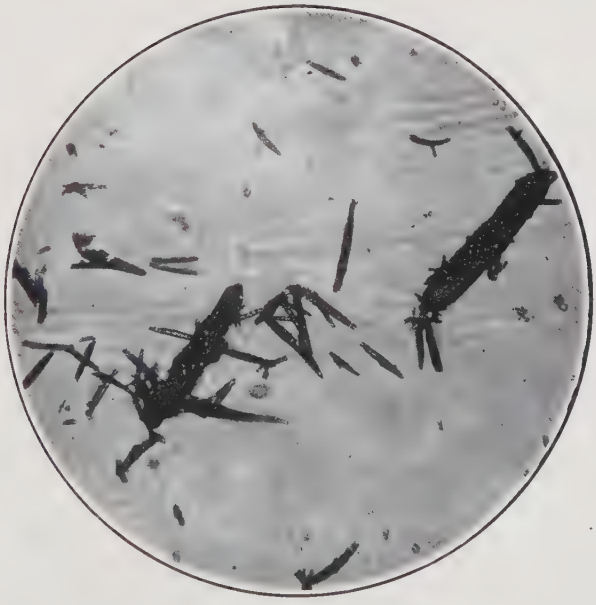


Microphotographie IV

Sulfocyanure de mercure et de cadmium.

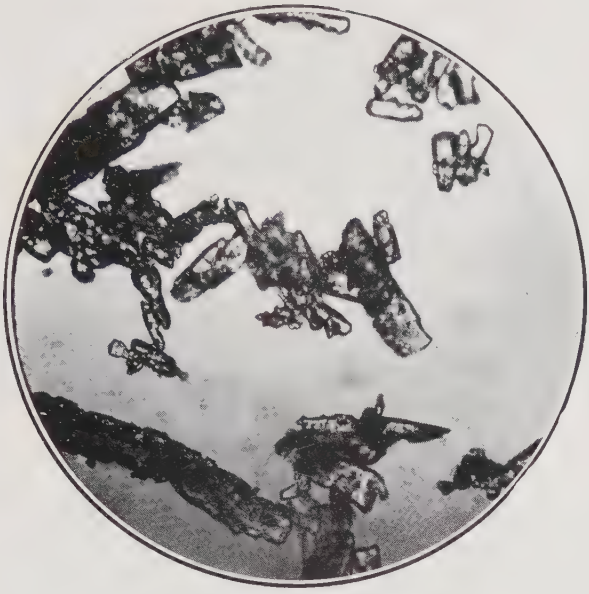
Microphotographie V

Sulfocyanure de mercure, cobalt, zinc.



Microphotographie VI

Sulfocyanure de cuivre, mercure, zinc.

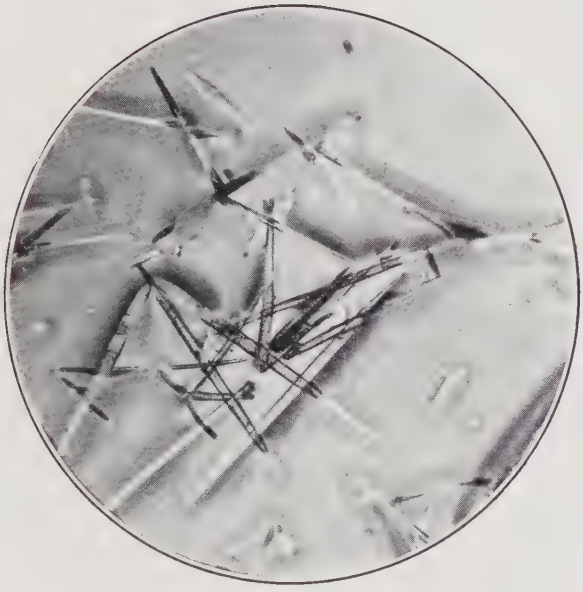


Microphotographie VII

Sulfocyanure de cobalt, mercure, cadmium.

Microphotographie VIII

Sulfocyanure complexe mercure, cobalt, zinc, avec excès de zinc.
Garde la forme de sulfocyanure de mercure et de zinc,
mais coloré en bleu.



Microphotographie IX

Sulfocyanure complexe mercure, cobalt, zinc, avec excès de cobalt. On aperçoit de petits cristaux foncés de sulfocyanure double sur les gros cristaux de sulfocyanure triple.

5 cm^3. Encore faut-il établir une comparaison avec des essais étalons préparés dans les mêmes conditions.

En résumé, pour effectuer une caractérisation du zinc avec notre réaction, on prendra quelques centimètres cubes de la solution à examiner, on ajoutera IV ou V gouttes de la solution A ou de la solution A diluée au dixième selon la quantité présumée de zinc, et IV gouttes de réactif B. Les cristaux formés seront examinés au microscope.

Nous n'aurions garde d'oublier la caractérisation du zinc par la dithizone, procédé que nous exposerons à propos du microdosage du zinc, mais qui n'est pas d'un emploi très facile dans la pratique courante de l'analyse.

Nous venons de caractériser analytiquement le phosphure de zinc. Nous allons maintenant essayer de déterminer sa composition et, tout d'abord, sa teneur en phosphore en relation directe avec sa toxicité.

CHAPITRE III

De la composition quantitative du phosphure de zinc officinal

Nous avons vu qu'il existe plusieurs phosphures de zinc et qu'un même procédé de préparation peut conduire à deux composés de formule différente.

Parmi tous ces phosphures, sont seulement inscrits au Codex de 1937 :

« Le phosphure de zinc cristallisé P_2Zn_3 qui a l'aspect d'une poudre cristalline grise à éclat métallique et à cassure grenue, soluble dans l'acide chlorhydrique pur avec dégagement d'hydrogène phosphoré non mélangé d'hydrogène.

« Le phosphure de zinc ordinaire employé pour détruire les insectes nuisibles, qui contient 65 à 70 pour 100 de P_2Zn_3, environ 20 pour 100 de zinc et aussi de l'oxyde de zinc, et divers composés phosphorés du zinc. »

Suit au Codex un essai quantitatif du phosphure de zinc :

« Au contact de l'acide chlorhydrique officinal, un gramme de phosphure de zinc pur dégage 172,8 cm^3 d'hydrogène phosphoré mesuré à 0° et à la pression de 760 mm.; le gaz est entièrement absorbable par une solution concentrée de sulfate de cuivre.

« Le même poids de produit officinal ne doit pas dégager une quantité de gaz sensiblement inférieure. »

Ce produit officinal est en quelque sorte un produit théorique. En effet, considérons l'équation ;

$$P_2Zn_3 + 6\ XH = 2\ PH_3 + 3\ X_2Zn$$

$PH_3 \rightarrow 22{,}30$ litres à 0° et sous 760 mm.

$P_2Zn_3 = 258{,}18$ g.

Donc, le volume d'hydrogène phosphoré susceptible d'être dégagé par un gramme de phosphure de zinc à 0° et sous 760 mm., est bien de :

$$\frac{22{,}3 \times 2}{258{,}18} = 172{,}8\ cm^3.$$

Ce produit théorique existe-t-il et, si le produit délivré aux pharmaciens ne correspond pas au produit théorique, quelle est sa composition ?

Tous les essais qui vont suivre ont été faits sur du phosphure de zinc Rhône Poulenc, le plus pur des phosphures qui puisse être livré pour les besoins pharmaceutiques.

Pour connaître la composition du phosphure de zinc, il s'agit de déterminer d'une part la teneur en phosphore, d'autre part, la teneur en zinc.

Voici les principaux procédés qui ont été conseillés jusqu'alors :

I. — DOSAGE DU PHOSPHORE

Anciens procédés

Méthode de Carius au tube scellé

Un des meilleurs procédés utilisés pour décomposer le plus sûrement les substances phosphorées, est le procédé de Carius au tube scellé [33]. Il est tellement connu que nous ne l'exposerons pas dans tous ses détails.

Nous en rappellerons seulement le principe qui est le suivant : on oxyde de façon complète la substance à analyser par chauffage avec de l'acide azotique fumant en tube scellé; les phosphates obtenus sont dosés par les méthodes habituelles.

Ce procédé conduit à des résultats exacts, mais il est d'un emploi peu pratique et, de plus, en ce qui concerne le phosphure de zinc, nous disons qu'il est dangereux. Nous n'avons pas osé, en effet, mettre en contact du phosphure de zinc et de l'acide azotique fumant.

Nous adressons le même reproche au procédé suivant qui est dû à MESSINGER.

Méthode de MESSINGER

Elle est basée sur l'oxydation de la substance par l'acide chromique et l'acide sulfurique, cette opération étant effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux.

NOUVEAUX PROCÉDÉS

Dans les nouveaux procédés que nous allons exposer, on oxyde toujours le phosphure d'hydrogène dégagé à partir du phosphure de zinc, soit après dégagement de ce gaz que l'on recueille dans une solution oxydante (procédé de NAQUET), soit directement au fur et à mesure de sa formation.

Méthode de NAQUET
(Recherches personnelles)

La première méthode que nous avons essayé d'utiliser était inspirée de la méthode de NAQUET. Son principe est le suivant :

L'hydrogène phosphoré provenant de la décomposition du phosphure de zinc par un acide est recueilli dans un volume connu d'une solution titrée de nitrate d'argent. Le nitrate d'argent non entré en réaction est évalué par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD :

$$8\ NO_3Ag + PH_3 + 4\ OH_2 = 8\ Ag + 8\ NO_3H + PO_4H_3.$$

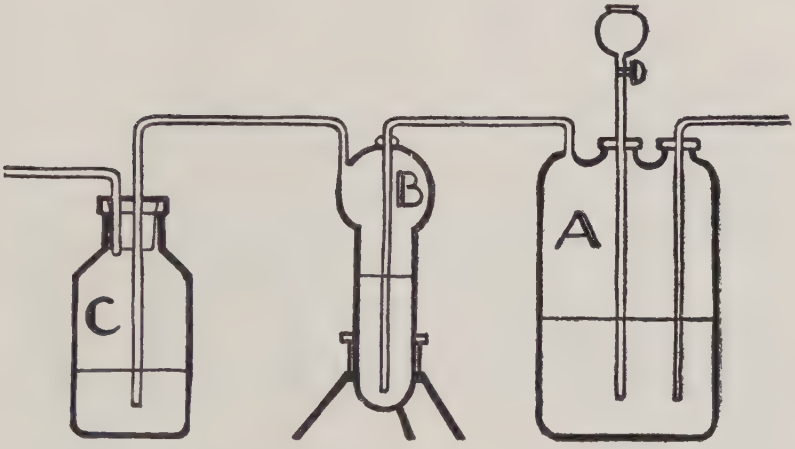
Les réactifs employés sont :

De l'acide sulfurique, dilué au cinquième, chimiquement pur;

Une solution de sulfocyanure de potassium telle que 20 cm³ de solution de nitrate d'argent correspondent à 13,2 cm³ de solution de sulfocyanure (ou d'un titre voisin);

Une solution d'alun de fer à saturation.

Dans une première série d'essais, nous avons utilisé un appareil se composant d'un flacon à réaction à trois tubulures d'une capacité de 125 cm³ (A), d'un tube barboteur à



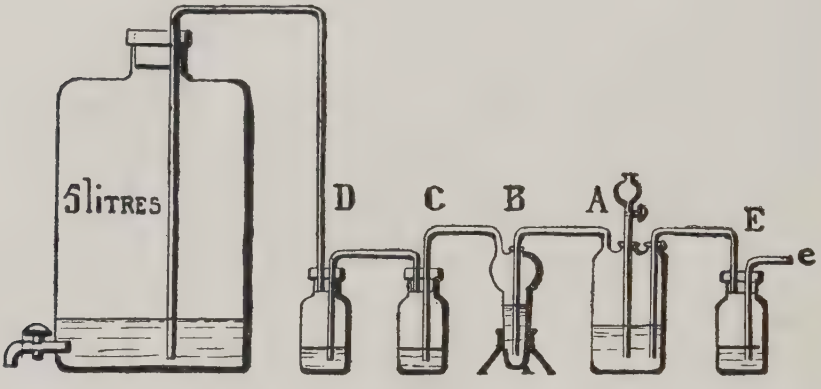
nitrate d'argent contenant 20 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent (B), enfin, d'un témoin, simple poudrier (C), contenant le même volume de solution argentique.

On introduisait dans le flacon A bien sec, 0,05 g. de phosphure de zinc qu'on attaquait par environ 50 cm³ d'acide sulfurique au cinquième. L'hydrogène phosphoré se dégageait, mais le dégagement n'était pas suffisamment vif pour que le gaz fût entraîné dans la solution de nitrate d'argent qui noircissait à peine.

Nous avons alors modifié l'appareil en lui adjoignant en avant de A un laveur (E) à deux tubulures contenant de la lessive de soude étendue destinée à priver l'air qui va

traverser l'appareil des composés chlorés et du gaz carbonique qu'il peut contenir. Un bouchon de coton (e) filtrait les poussières de l'air. A l'autre extrémité de l'appareil on disposait un système d'aspiration (grand flacon de 5 litres rempli d'eau).

L'attaque avait lieu dans les mêmes conditions que dans les premiers essais, mais quand le dégagement d'hydrogène phosphoré se ralentissait, on reliait au système d'aspiration; on faisait traverser, sans explosion, l'appareil par 1,500 l. d'air. Cette opération durait environ deux heures.



Malgré cela, quand on ouvrait A à la fin de l'opération, il se dégageait une forte odeur alliacée, montrant que la réaction était incomplète.

Dans une troisième série d'essais, on portait à 5 litres le volume d'air traversant l'appareil et, de ce fait, on prolongeait considérablement l'opération. A l'ouverture de l'appareil, on ne percevait plus l'odeur alliacée de l'hydrogène phosphoré, celui-ci était retenu entièrement en B; dans aucun cas, il n'y avait eu de réaction en C et en D (témoins).

On filtrait le précipité noir obtenu, on le lavait avec de l'eau chaude et, dans la liqueur filtrée, on dosait le nitrate d'argent non entré en réaction par la méthode Charpentier-Volhard.

En tenant compte de l'équation de Röse, nous avons :

$$\left\{\begin{array}{l} 8\ NO_3Ag + PH_3 + 4\ OH_2 = 8\ Ag + 8\ NO_3H + PO_4H_3 \\ P_2Zn_3 + 3\ SO_4H_2 = 3\ SO_4Zn + 2\ PH_3 \end{array}\right.$$

$$16\ NO_3Ag + 2\ PH_3 + 8\ OH_2 = 16\ Ag + 16\ NO_3H + 2\ PO_4H_3$$

$$\begin{array}{rr} 16\ NO_3Ag \rightarrow & P_2Zn_3 \\ NO_3Ag \rightarrow & P_2Zn_3 \\ \hline 10 & 160 \end{array}$$

Si, par exemple, le volume de nitrate d'argent 0,1 N non entré en réaction correspond à 3,3 cm³ de solution de sulfocyanure comme dans nos essais :

$$P_2Zn_3 \text{ pur p. } 100 = \frac{P_2Zn_3 \times 15 \times 100}{160 \times 1.000 \times 0{,}05} = 48{,}4 \text{ p. } 100.$$

Plusieurs essais faits dans les mêmes conditions conduisaient à des résultats très voisins, et le pourcentage de notre échantillon à 48,4 pour 100 de phosphure de zinc pur constituait la teneur moyenne ainsi obtenue.

Afin de vérifier l'exactitude de la méthode, nous avons doublé la dose de phosphure de zinc et nous avons opéré sur 10 centigrammes de produit, exactement de la même manière.

L'opération terminée, on a filtré la liqueur argentique dans un ballon jaugé et on a prélevé la moitié du filtrat correspondant à 5 centigrammes de produit initial.

La teneur moyenne du produit analysé dans ce dernier cas est de 51,3 pour 100.

Les essais poursuivis en faisant varier la quantité de phosphure de zinc mise en expérience, n'ont pas donné de résultats concordants et ceci pour deux raisons : tout d'abord parce que l'attaque en A par l'acide sulfurique est incomplète (nous l'avons vérifié) ; ensuite, parce que la réaction de Röse ne peut s'appliquer à ce dosage, nous le démontrerons ultérieurement.

*
**

Pour mettre au point une méthode de dosage convenant au phosphure de zinc, nous nous sommes alors inspiré des travaux qui avaient été faits pour évaluer quantitativement le phosphure d'hydrogène contenu dans l'acétylène. Nous les citerons à peu près intégralement.

Depuis longtemps, pour doser le phosphure d'hydrogène du mélange gazeux, on l'oxydait par une solution d'hypochlorite de sodium à 2 ou 3 pour 100.

C'est Winkler qui fit la première détermination gravimétrique, utilisant une observation faite par Röse.

Röse avait observé que le phosphure d'hydrogène réagit sur le nitrate d'argent, et il avait attribué à la réaction la formule déjà citée tout à l'heure. L'argent non transformé est précipité par l'acide chlorhydrique. On filtre et, dans la liqueur filtrée, on dose le phosphore par la mixture magnésienne. C'est à la suite de ces travaux que Möser et Brükl [23] ont étudié le mécanisme de l'oxydation du phosphure d'hydrogène sous l'influence de différents oxydants : solution d'acide chromique, sulfurique ou acétique, solution d'eau oxygénée, anhydride chromique en poudre mélangé avec de la pierre ponce et chauffé (procédé qui n'a d'ailleurs donné aucun résultat), oxyde de mercure qui ne permet pas un dosage.

De ces essais, ils conclurent que l'acide iodique est le meilleur oxydant pour un procédé quantitatif.

Procédé à l'acide iodique. — On envoie un courant très lent d'hydrogène phosphoré à travers l'acide iodique (soit une solution 2 N la plus appropriée pour l'absorption, ou bien une solution N) ; la réaction est immédiate, il y a un dépôt d'iode. On a essayé de titrer l'iode ainsi libéré par le thiosulfate de sodium, mais cela n'a pas été possible à cause des réactions secondaires du tétrathionate sur l'acide iodique. On doit alors capter l'iode libéré dans du chloroforme et, après décantation, doser par le thiosulfate.

D'autre part, à titre de vérification, on a parfait l'oxyda-

tion des différents composés du phosphore non complètement oxydés qui ont pris naissance dans la réaction précédente. Pour cela, on utilise l'action oxydante de l'iode libéré à partir de l'acide iodique encore en solution, sur lequel on fait agir de l'acide sulfurique. On chauffe demi-heure, puis l'iode en excès est distillé et entraîné dans une solution d'iodure de potassium par un courant de gaz carbonique. Tout le phosphore est alors passé à l'état d'acide phosphorique.

Dans ces conditions, l'accord entre l'iode dosé dans la solution chloroformique et la formation d'acide phosphorique, est pratiquement complet.

Les équations suivantes résument les opérations :

$$\begin{cases} 4\ IO_3H + 3\ PH_3 = 3\ PO_4H_3 + 4\ HI \\ 5\ HI + IO_3H = 3\ I_2 + 3\ OH_2 \end{cases}$$

$$8\ IO_3H + 5\ PH_3 = 5\ PO_4H_3 + 4\ I_2 + 4\ OH_2.$$

Procédé au nitrate d'argent. — Möser et Brükl ont ensuite repris l'emploi du nitrate d'argent comme oxydant.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution de nitrate d'argent, la réaction selon Röse se produit de la manière suivante :

$$8\ NO_3Ag + PH_3 + 4\ OH_2 = 8\ Ag + 8\ NO_3H + PO_4H_3$$

Fresenius a trouvé un corps répondant à la formule PAg_5, mais ce précipité serait instable et il a remplacé la solution aqueuse de nitrate d'argent par une solution alcoolique à 95°. Dans ce cas, il a obtenu un précipité de formule déterminée.

Pour certains auteurs, l'instabilité serait due à ce que l'acide nitrique, toujours libéré dans les solutions de nitrate d'argent prend part à l'oxydation de l'hydrogène phosphoré. On a alors utilisé une solution d'oxyde d'argent dans l'alcool à 95°; il y a eu de nombreuses discordances dans les résultats.

Möser et Brükl ont montré que l'irrégularité provient

de ce que le produit formé est un mélange d'argent et de phosphite d'argent, et à leur tour ils ont établi ainsi la réaction :

$$\begin{cases} 3\ NO_3Ag + PH_3 = PAg_3 + 3\ NO_3H \\ PAg_3 + NO_3Ag + 2\ OH_2 = PO_2H_3 + 4\ Ag + NO_3H \end{cases}$$

PO_2H_3 agit comme réducteur sur NO_3Ag :

$$PO_2H_3 + 2\ NO_3Ag + OH_2 = PO_3H_3 + 2\ Ag + 2\ NO_3H$$

Avant de précipiter par la mixture magnésienne :

$$PO_3H_3 + 2\ NO_3Ag + OH_2 = PO_4H_3 + 2\ Ag + 2\ NO_3H.$$

En résumé, et *sous certaines conditions seulement,* l'équation de Röse se trouve vérifiée :

$$8\ NO_3Ag + PH_3 + 4\ OH_2 = PO_4H_3 + 8\ Ag + 8\ NO_3H.$$

Pour oxyder l'hydrogène phosphoré, on utilise un absorbeur à deux branches dans lequel on introduit une solution 0,1 N de nitrate d'argent, et on agite énergiquement. On laisse en contact quinze à vingt minutes. On dissout les particules d'argent restées dans le verre par plusieurs centimètres cubes d'acide azotique concentré, on chauffe le liquide total au bain-marie jusqu'à dissolution complète; on précipite l'argent non entré en réaction par l'acide chlorhydrique. On concentre le filtrat et on dose le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Procédé au chlorure de mercure II. — Möser et Brükl ont utilisé un autre oxydant : le chlorure de mercure II.

Un papier imprégné d'une solution de chlorure de mercure II et plongé dans un récipient contenant de l'hydrogène phosphoré, devient jaune par formation d'un composé dont la formule, d'après Röse, est $3\ Cl_2Hg,\ P_2Hg_3,\ 3\ OH_2$. Si on prend une solution de chlorure de mercure II assez concentrée, tout le phosphore est dans le précipité et il n'y

en a plus dans le liquide à l'état d'acide phosphorique. Il n'y a alors que de l'acide chlorhydrique libre.

Ce composé sert de base à la méthode quantitative de Berge et Reychla. Nous pouvons résumer comme suit l'ensemble des réactions :

$$6\ Cl_2Hg + 2\ PH_3 = 3\ Cl_2Hg,\ P_2Hg_3 + 6\ ClH$$

$$6\ Cl_2Hg + PH_3 + 3\ OH_2 = PO_4H_3 + 6\ ClH + 6\ ClHg$$

$$8\ Cl_2Hg + PH_3 + 4\ OH_2 = PO_4H_3 + 8\ ClH + 8\ ClHg$$ *précipité gris.*

Le complexe ne peut être pesé, puisqu'il est instable, d'où la nécessité de le décomposer, ce qui entraîne le mode opératoire suivant :

Une solution de chlorure de mercure II 0,2 N (27,1 g. de chlorure de mercure II par litre) absorbe en milieu neutre, très rapidement, le phosphure d'hydrogène.

On fait arriver l'hydrogène phosphoré par un tube de verre capillaire dans la solution de chlorure de mercure II; on laisse en contact demi-heure, et on agite. On ajoute de l'acide azotique concentré, on chauffe, on neutralise par l'ammoniaque et on termine comme dans le procédé précédent.

Procédé au sulfate de cuivre. — La solution oxydante utilisée est une solution 0,2 N de sulfate de cuivre. On laisse une demi-heure en contact en agitant, mais la réaction étant plus lente et incomplète, il faut achever l'oxydation par l'eau de brome.

Conclusions. — La connaissance de ce travail nous permet de tirer un certain nombre de conclusions.

Tout d'abord, il nous explique les insuccès de nos essais précédents (méthode Naquet, p. 28) ; ensuite, il condamne l'essai quantitatif inscrit au Codex pour plusieurs raisons.

Le Codex opère sur 1 gramme de matière. Ce poids est beaucoup trop considérable et il y a danger d'explosion pour entraîner la totalité du gaz. De plus, la décomposition

du phosphure de zinc par un acide, et à froid, n'est pas possible d'une façon complète. Le procédé d'absorption du phosphure d'hydrogène dégagé par une solution de sulfate de cuivre est trop lent pour arriver à une absorption totale. Les résultats obtenus sont faibles et erronés si nous ne poussons pas l'oxydation au maximum dans des conditions d'expérience bien déterminées, le dosage devant se terminer par un procédé pondéral. Il y aurait donc lieu de réviser le procédé du Codex.

Enfin, grâce au travail de Möser et Brükl (*), que nous venons d'exposer, il nous a été permis d'effectuer le dosage du phosphure de zinc et de fixer la composition du produit le plus couramment utilisé par les pharmaciens.

*
**

Dosage du phosphore dans le phosphure de zinc
(Recherches personnelles)

Procédé au nitrate d'argent. — Le principe de ce procédé consiste à oxyder directement au fur et à mesure de sa formation le phosphure d'hydrogène provenant de la décomposition du phosphure de zinc par l'acide azotique en présence de nitrate d'argent.

Les réactifs utilisés sont les suivants :

Une solution 0,1 N de nitrate d'argent,

De l'acide azotique pur et concentré,

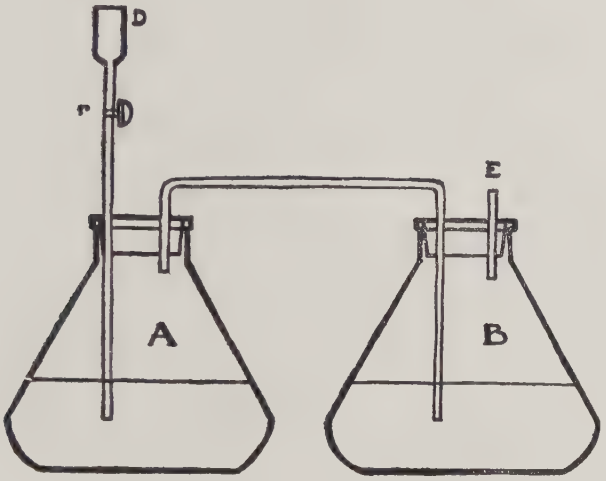
De l'acide chlorhydrique à 50 pour 100.

L'appareil se compose d'un Erlenmeyer en Pyrex de 250 cm^3 (A) muni d'un bouchon percé de deux trous, traversé par un tube à entonnoir de 40 cm^3 de capacité d'une part, et d'autre part, par un tube à dégagement qui aboutit dans un Erlenmeyer exactement semblable au premier.

(*) Nous signalons que le travail de ces auteurs et celui de Reckleben [29] sont les seuls que nous ayons trouvés concernant cette question. Si nous n'avons pas résumé le travail de Reckleben, c'est que paru en 1915 et par conséquent antérieur à celui que nous traduisons ici, il se trouve être implicitement cité dans ce dernier.

Cet Erlenmeyer est bouché également par un bouchon à deux tubulures.

Dans le récipient A parfaitement sec, on introduit 0,10 g. de phosphure de zinc, puis par le tube à entonnoir D, on ajoute 15 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent. On ferme le robinet r. En B on a placé également 10 cm³ de la même solution de nitrate d'argent destinée à recueillir le gaz qui pourrait s'échapper du premier récipient.



On laisse en contact vingt minutes, en agitant de temps en temps. Le phosphure de zinc paraît augmenter de volume et s'entourer d'une zone gazeuse. Quelques bulles s'échappent en B, amenant le dépôt d'un anneau d'argent réduit autour de la partie du tube B qui plonge dans la solution de nitrate d'argent (*).

Au bout de vingt minutes, à l'aide d'une pipette très effilée, on introduit en B, par la tubulure E, 1 cm³ d'acide

(*) Nos essais étaient terminés lorsque la direction de la maison Prolabo (R. P.) nous a fait savoir que, dans ses laboratoires, on dosait le phosphore du phosphure de zinc par un procédé analogue à celui que nous avons mis au point. Nous remercions cette maison des renseignements qu'elle a bien voulu nous communiquer.

azotique, et en A, par le tube à entonnoir D, *petit à petit et très lentement, avec beaucoup de précautions,* 5 cm³ d'acide azotique concentré. Quand tout l'acide est écoulé, le robinet r étant fermé, on porte les deux récipients sur un bain-marie qu'on chauffe graduellement jusqu'à ébullition.

En A, la liqueur devient limpide. A ce moment, par la tubulure D, on introduit 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 50 pour 100 et on continue à faire bouillir. S'il y a lieu, l'acide chlorhydrique parfait l'attaque et précipite l'excès d'argent. On réunit le contenu de B au contenu de A, on rince soigneusement toutes les tubulures et on laisse reposer.

On filtre le chlorure d'argent qu'on lave à l'eau chaude. Dans la liqueur filtrée on neutralise par l'ammoniaque et en milieu légèrement acétique, on précipite le zinc par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de zinc est coloré en noir car il précipite toujours un peu de sulfure d'argent provenant du chlorure d'argent entraîné par le lavage.

Dans la liqueur filtrée on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition et on ajoute un excès d'ammoniaque pour obtenir à peu près une liqueur ammoniacale au quart. Dans le liquide encore chaud, on précipite le phosphore par la mixture magnésienne à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité est filtré après repos, lavé jusqu'à élimination de chlorures avec de l'eau ammoniacale au quart. On calcine et on pèse le pyrophosphate de magnésium. De son poids on déduit la teneur en phosphore.

Les différents essais effectués nous ont conduit aux remarques suivantes :

Il est nécessaire d'opérer sur de petites quantités. Nous avons voulu attaquer 0,50 g. de phosphure de zinc : un seul essai a réussi. Il nous a permis de constater la présence d'un très léger résidu noirâtre en A avant l'introduction de l'acide chlorhydrique. Il vaut mieux, pour parfaire l'attaque, introduire l'acide chlorhydrique en vase clos.

Les autres essais faits sur 0,50 g. de matière ont abouti

à de violentes explosions amenant la destruction totale de l'appareil. Aussi avons-nous dû réduire le poids de substance, sacrifiant la plus grande précision du dosage à la sécurité de la réaction.

De plus, *il faut opérer lentement*. En prolongeant douze heures le contact entre le phosphure de zinc et le nitrate d'argent, la réaction est beaucoup plus régulière. Il se produit alors une première oxydation lente qui rend moins dangereuse l'introduction de l'acide azotique.

Il est nécessaire d'ajouter un deuxième récipient. En effet, en B, le tube à dégagement portait un anneau noir d'argent réduit et, au point de vue qualitatif, la liqueur débarrassée de l'excès d'argent et traitée par le réactif nitromolybdique montrait, à l'ébullition, un précipité appréciable de phosphomolybdate d'ammonium jaune.

Il faut élever la température progressivement après l'introduction d'acide nitrique. Un essai qui paraissait se comporter normalement a explosé quelques minutes après avoir été apporté sur le bain-marie bouillant. Notons, à côté de cela, que les explosions se produisent en dehors de tout phénomène calorifique.

Des essais qualitatifs utilisant les réactifs cœruléomolybdique ou nitromolybdique ont été faits sur le précipité de chlorure d'argent et ont permis de constater qu'aucune trace de phosphate n'est fixée par le précipité de chlorure d'argent.

Quant au précipité de pyrophosphate de magnésium, si on le dissout dans l'acide chlorhydrique additionné de I ou II gouttes d'acide nitrique, cette solution traitée par les réactifs convenables ne contient ni zinc, ni argent.

Nous résumons, dans le tableau suivant, les résultats obtenus dans douze essais différents, chaque chiffre constituant la moyenne de deux dosages.

Poids de phosphure de zinc (R. P.) introduit	$P_2O_7Mg_2$ trouvé	Phosphore p. 100	Zinc p. 100 correspondant	Phosphure de zinc P_2Zn_3 pur p. 100
mg.	mg.			
(1) 100	77,3	21,60	68,23	89,83
(2) 100	77,2	21,57	68,13	89,70
(3) 100	77,0	21,52	67,97	89,49
(4) 100	76,5	21,38	67,53	88,91
(5) 100	76,4	21,35	67,44	88,79
(6) 100	76,3	21,32	67,34	88,66

La teneur en P_2Zn_3 du phosphure de zinc analysé a été calculée en supposant que tout le phosphore existe à l'état de phosphure de zinc.

Nous avons apporté une légère variante à notre mode opératoire, variante qui supprime la précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré.

A cet effet, la liqueur débarrassée de l'excès d'argent est traitée par le réactif nitromolybdique à l'ébullition; on laisse reposer deux heures. Le précipité de phosphomolybdate obtenu est filtré, lavé, dissout dans l'ammoniaque et traité comme précédemment pour l'amener à l'état de pyrophosphate de magnésium. Les quatre dosages (5) et (6) ont été faits en prenant le phosphomolybdate d'ammonium comme produit intermédiaire.

Nous opérons toujours sur le même poids de matière dans des conditions identiques, les résultats peuvent paraître contestables. Nous avons alors utilisé un autre oxydant.

Procédé au chlorure de mercure II. — L'appareil est celui précédemment décrit.

La solution oxydante est une solution de chlorure de mercure II environ 0,2 N.

Le mode opératoire employé est le suivant :

Dans l'Erlenmeyer A, bien sec, on introduit 0,10 g. de phosphure de zinc, puis par le tube à entonnoir D, on ajoute 60 cm^3 de solution de chlorure de mercure II. Des

bulles gazeuses se dégagent en B, recueillies dans 10 cm³ de solution de chlorure de mercure II.

Le phosphure de zinc paraît augmenter de volume. Quelques bulles gazeuses se dégagent, puis il se produit un précipité noir grisâtre qui s'éclaircit peu à peu, précipité dû à la formation de chlorure de mercure I.

Nous rappelons les réactions :

(1) $6\ Cl_2Hg + 2\ PH_3 = 3\ Cl_2Hg, P_2Hg_3 + 6\ ClH$
(2) $6\ Cl_2Hg + PH_3 + 3\ OH_2 = PO_4H_3 + 6\ ClH + 6\ ClHg$
(3) $8\ Cl_2Hg + PH_3 + 4\ OH_2 = PO_4H_3 + 8\ ClH + 8\ ClHg.$

Après un contact assez long en vue d'éviter les explosions (nous avons prolongé ce contact douze heures), par le tube E on introduit environ 1 cm³ d'acide nitrique et par le tube D, goutte à goutte, avec précaution, nous avons ajouté 5 cm³ d'acide nitrique. L'attaque se poursuit moins brutalement qu'avec le nitrate d'argent et quand elle paraît arrêtée on porte le tout à l'ébullition.

Après refroidissement, on obtient en A un précipité blanc grisâtre, surmonté par une liqueur limpide, en B un liquide également clair.

En vue de poursuivre le dosage, il faut se débarrasser de l'excès de mercure.

Toujours en vase clos, on neutralise par l'ammoniaque, puis on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique. On réunit la liqueur B à la liqueur A, on porte à l'hydrogène sulfuré. L'excès de mercure est alors précipité sous forme de sulfure de mercure qu'on lave soigneusement.

Dans la liqueur filtrée on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition. On neutralise par l'ammoniaque, on acidifie par l'acide acétique pour précipiter le zinc à l'état de sulfure. La liqueur filtrée, de laquelle on aura chassé l'hydrogène sulfuré par ébullition, est rendue ammoniacale au quart. On précipite le phosphore à chaud à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et on termine le dosage comme précédemment.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant; dans les essais (5) et (6) nous avons utilisé comme produit intermédiaire le phosphomolybdate d'ammonium.

Poids de phosphure de zinc (R. P.) introduit	$P_2O_7Mg_2$ trouvé	Phosphore p. 100	Zinc p. 100 correspondant	Phosphure de zinc P_2Zn_3 pur p. 100
mg.	mg.			
(1) 100	76,9	21,45	67,75	89,20
(2) 100	76,7	21,43	67,69	89,12
(3) 100	76,7	21,43	67,69	89,12
(4) 100	76,5	21,38	67,53	88,91
(5) 100	76,3	21,32	67,34	88,66
(6) 100	76,1	21,26	67,15	88,41

La teneur en P_2Zn_3 du phosphure de zinc analysé a été calculée en supposant que tout le phosphore existe à l'état de phosphure de zinc.

On voit que, quel que soit le procédé employé, on obtient les mêmes résultats.

De plus nos essais, par suite des circonstances, s'étant échelonnés sur plusieurs mois, nous pouvons dire qu'un produit bien conservé dans un récipient soigneusement bouché et à l'abri de l'humidité, ne subit aucune variation de titre.

II. — DOSAGE DU ZINC

Par sa teneur en phosphore, nous voyons que le phosphure de zinc officinal ne titre pas 100 pour 100. Nous avons voulu savoir par quoi était constituée cette différence. A la suite d'un essai qualitatif, il nous avait semblé qu'elle était due à un excès de zinc.

Pour nous en assurer, nous avons utilisé un nouveau procédé d'attaque.

Dans un récipient en verre Pyrex conique, à large ouver-

ture pour faciliter le départ des gaz, nous avons introduit 15 cm³ d'eau régale (5 cm³ d'acide nitrique et 10 cm³ d'acide chlorhydrique) et 10 cm³ d'eau.

L'Erlenmeyer est obturé par un petit entonnoir posé normalement sur les bords du récipient. Par petites fractions on projette doucement 0,10 g. de phosphure de zinc. Le vase se remplit d'un brouillard plus ou moins dense suivant l'intensité de l'attaque, brouillard constitué, d'après Möser et Brükl, par des quantités minimes de phosphure d'hydrogène autoinflammable. La formation de ce brouillard est accompagnée de phénomènes lumineux assez vifs surtout si on introduit le phosphure de zinc par fractions un peu importantes.

La dissolution du phosphure de zinc est immédiate à froid; on porte à l'ébullition pour chasser, avec l'excès de chlore, une partie des acides. On refroidit, on neutralise par l'ammoniaque et on dose le zinc en milieu très légèrement acide par le procédé de Fahlberg.

Ce dernier est basé sur la précipitation du zinc par le ferrocyanure de potassium agissant en solution acide, en utilisant l'azotate d'uranyle comme indicateur externe. Ce sel, en effet, donne un précipité brun marron avec le ferrocyanure potassique en excès.

Les solutions utilisées sont les suivantes :

Une solution de zinc pur Poulenc telle que 1 cm³ = 0,01 g. Zn,

Une solution de ferrocyanure de potassium pur Poulenc contenant environ 27 grammes de sel pur par litre,

Une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 1 pour 100 de sel cristallisé,

Une solution de chlorure d'ammonium pur Poulenc contenant 200 grammes de ce sel par litre,

Une solution de sulfite de sodium à 10 pour 100 récemment préparée.

Le mode opératoire est très connu, nous n'en donnons pas les détails.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Poids de phosphure de zinc (R. P.) introduit	Zinc trouvé p. 100	Phosphore p. 100	Total
g.	g. p. 100		
0,10	79,38	21,26	100,64
0,10	79,33	21,32	100,65
0,10	79,28	21,38	100,36
0,10	78,38	21,52	100,90
0,10	78,38	21,57	99,95
0,10	77,38	21,60	98,98
moyenne	77,38	21,43	99,81

Nous avons essayé de doser le zinc sur le produit d'une attaque du phosphure de zinc par le nitrate d'argent et l'acide azotique, mais les résultats trouvés étaient un peu trop forts. Ceci s'explique par suite de la formation de ferrocyanure d'argent lors du dosage, la liqueur contenant toujours un peu d'argent provenant de la faible dissolution par l'eau chaude du précipité de chlorure d'argent.

En conclusion, le phosphure de zinc officinal est constitué par un mélange de phosphure de zinc et de zinc, ce qui découle assez normalement de son mode de préparation.

Le texte du Codex devrait, semble-t-il, être modifié.

DEUXIÈME PARTIE

NOUVELLE MÉTHODE DE MICRODOSAGE DU ZINC. SON APPLICATION A LA RECHERCHE TOXICOLOGIQUE.

CHAPITRE PREMIER

De l'utilité d'une méthode de microdosage du zinc dans ce travail

Le phosphure de zinc est utilisé pour la destruction d'insectes ou d'animaux nuisibles aux cultures. D'autre part, malgré les précautions prises, des animaux de basse-cour peuvent en absorber et mourir. Il n'est pas dit même que des méprises ou quelque action criminelle ne puissent pas être à l'origine d'intoxications mortelles humaines.

Nous verrons que la caractérisation de l'hydrogène phosphoré dans des conditions déterminées est chose facile et probante. Mais si, par des circonstances quelconques, le phosphure a été décomposé au point que l'hydrogène phosphoré devienne impossible à déceler, on peut encore avoir l'espoir de trouver une dose anormale de zinc, soit dans le tube digestif, soit même dans certains organes tels que le foie, si le métal solubilisé est passé dans la circulation.

Pour permettre d'affirmer une telle intoxication, nous nous sommes donc efforcé, dans la deuxième partie de ce travail, de mettre au point une méthode de microdosage du zinc qui soit à la fois simple, pratique, exacte, et par conséquent facile à utiliser en toxicologie.

Depuis les travaux mémorables de Raulin [28] sur le rôle du zinc dans la végétation, nombre d'auteurs ont montré la présence de zinc normal dans le monde animal

et végétal (*). Ils ont naturellement employé dans ce but des techniques plus ou moins bonnes que nous allons rapidement étudier. Nous ferons connaître ensuite la technique à laquelle nous avons accordé notre préférence, non sans y avoir apporté des modifications personnelles.

(*) Nous ne ferons pas à nouveau l'historique de cette question que le lecteur lira avec profit dans la thèse de Cristol (*Thèse Doct. Médecine,* Montpellier, 1922).

CHAPITRE II

Des différents procédés utilisés jusqu'à ce jour pour le microdosage du zinc

I. — PROCÉDÉS PONDÉRAUX

Le premier en date est celui de Gabriel Bertrand, utilisé successivement par Javillier, Delezenne, Vladesco et Cristol. On le considère, de façon générale, comme le plus précis de tous. Il est basé sur l'isolement du zinc sous forme de zincate de calcium, puis sa précipitation ultérieure par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique, et enfin sa pesée sous forme de sulfate de zinc.

Cette technique est assez délicate, surtout en ce qui concerne la séparation du fer, du manganèse et du zinc; de plus, elle exige de nombreuses manipulations. Delezenne insiste dans sa thèse [6] sur les soins qu'il faut apporter dans l'emploi de ce procédé; il avoue même la difficulté qu'on rencontre pour éliminer la totalité du fer, difficulté soulignée également par Giaya [11].

Cristol, qui a fait usage dans ses recherches de la même méthode, montre, d'autre part, que la précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré en milieu chlorhydrique est incomplète. Il faut rechercher encore le zinc dans le filtrat et le précipiter en présence d'acide acétique et d'acétate d'ammonium.

Pour s'assurer enfin que le résidu pesé est bien du sulfate

de zinc, les tests employés ne sont pas très spécifiques (solubilité et précipité de ferrocyanure de zinc).

En 1923 [31], Spacu et Mlle Ripan mettent au point une nouvelle méthode gravimétrique basée sur le principe suivant :

Lorsqu'on traite une solution aqueuse neutre d'un sel de zinc par un mélange de sulfocyanate d'ammonium et de pyridine, la totalité du zinc passe sous forme d'un complexe $ZnPy_2 (SCN)^2$ qui, par calcination, conduit à OZn.

Pour appliquer ces données à la microanalyse, on extrait le complexe par le chloroforme, on évapore le solvant et on calcine.

On peut se demander ce que devient l'oxyde de zinc pendant la calcination; aussi, nous avons rejeté ce procédé.

En 1927 [21], paraît un dosage gravimétrique du zinc au moyen de la cyanamide.

En 1928 [9], on utilise la 8-oxyquinoléine pour le dosage du magnésium, du zinc et de l'aluminium.

En 1933 [10], l'acide anthranilique a été utilisé sous forme d'anthranilate de sodium par H. Funk et M. Ditt en liqueur neutre ou faiblement acétique pour précipiter le zinc ou le cadmium quantitativement, même en présence de métaux alcalino-terreux.

La sensibilité est, d'après les auteurs, de un millionième. Le précipité peut être séché et pesé, ou dosé volumétriquement par la méthode de Day et Taggart [5] au bromure bromaté avec emploi, comme indicateur, du carmin d'indigo additionné d'acide styphnique. Nous rappelons pour mémoire que l'acide styphnique est de l'acide oxypicrique qui répond à la formule $C_6H (NO_2)^3$ 2-4-6-(OH)^2 1-3.

Nous n'insisterons pas sur ces techniques qui ont toutes l'inconvénient de faire intervenir des corps organiques et leurs impuretés dans le liquide de destruction obtenu à partir des organes.

Un procédé original, sinon très pratique, fut donné la même année par A.-J. Quick [27]. Il utilise l'acide bornéol-

glycuronique comme agent de précipitation du zinc sous forme de $(C_{16}H_{22}O_7)^2$ Zn, 2 OH_2. Parmi les métaux communs, seul le cadmium précipite également.

Le réactif est préparé biologiquement en faisant absorber du bornéol au chien et en isolant l'acide bornéolglycuronique de ses urines par précipitation sous forme de sel de zinc. Le bornéolglycuronate formé est ensuite décomposé par l'acide sulfurique afin d'obtenir l'acide. Le dosage du zinc peut se faire par pesée ou après hydrolyse par dosage du sucre réducteur formé (E. Kahane).

Nous n'insisterons pas sur la difficulté qu'il peut y avoir à réaliser un tel procédé. Nous ne l'avons pas essayé, car nous ne l'avons pas jugé pratique.

En 1939 [4], on propose un dosage du zinc sous forme de sulfocyanure double de mercure et de zinc. On obtient un précipité très lourd, contenant une faible proportion de zinc par rapport au poids total du sel double. Le sulfocyanure de mercure est un réactif très sensible non seulement du zinc, mais encore du cuivre et du cobalt, nous l'avons déjà vu. Pour de faibles doses de zinc les résultats pourront être faussés par suite de la précipitation de sulfocyanure triple (le cuivre et le cobalt pouvant exister dans le liquide à analyser à l'état de traces) à côté du sulfocyanure double.

II. — PROCÉDÉS NÉPHÉLOMÉTRIQUES ET COLORIMÉTRIQUES

Méthode de Breyer

Un procédé néphélométrique est dû à Breyer [2]. Il utilise la précipitation du zinc par le ferrocyanure de potassium en milieu chlorhydrique et il opère comparativement avec des solutions titrées de sel de zinc.

La méthode néphélométrique ne peut être employée que

pour des quantités de zinc inférieures à 0,5 mg.; au-dessus de cette dose, il faut opérer des dilutions pour ramener la liqueur dans les limites voulues.

Nous avons essayé ce procédé; nous avons pris pour cela une solution titrée de chlorure de zinc telle que 1 centimètre cube correspond à un dixième de milligramme de zinc et nous avons préparé cinq tubes contenant respectivement : 1, 2, 3, 4, 5 centimètres cubes de notre solution de zinc.

Si nous opérons en l'absence de sels ammoniacaux la précipitation est incomplète.

Si, au contraire, des sels ammoniacaux se trouvent dans la solution, le précipité de ferrocyanure double de zinc et de potassium commence à floculer dès sa formation pour une dose de zinc atteignant deux dixièmes de milligramme.

Enfin, la présence de traces de fer produit dans la solution à doser une coloration légèrement différente de celle des solutions étalons.

Procédé au sulfure de sodium

Nous avons nous-même dosé le zinc comme impureté du plomb, par exemple, en opérant en milieu ammoniacal et en précipitant du sulfure de zinc par du sulfure de sodium.

En toxicologie ce procédé n'est pas très recommandable, toujours par suite des traces d'impuretés qui viennent fausser le dosage.

On sait, en effet, qu'un noircissement appréciable dû au sulfure de fer et au sulfure de cuivre, se produit pour des doses très faibles de ces deux métaux dans une solution : les résultats varient alors du simple au double.

Il aurait été souhaitable d'employer un procédé colorimétrique. Malheureusement, comme nous allons le voir, les techniques sont très délicates.

Méthode de Teitelbaum

Dans la méthode due à M. Teitelbaum [32], on précipite le zinc à l'état d'ortho-oxyquinoléate, puis on fait agir le complexe organométallique sur du réactif de Follin-Denis (solution phospho-tungsto-molybdique) ; la coloration bleue produite par les oxydes de W et Mo permet un dosage colorimétrique du métal précipité.

Ce procédé ne nous paraît pas très intéressant, car il s'applique indifféremment au bismuth, à l'aluminium et au zinc, et quiconque a un peu manipulé ce réactif sait avec quelle facilité apparaît, même spontanément, la coloration bleue.

Procédé a la dithizone

Le procédé colorimétrique le plus récemment étudié est le procédé d'Hellmut-Fischer et Gr. Leopoldi qui utilise la dithizone pour la caractérisation et la détermination de petites quantités de zinc en présence d'autres éléments [13].

Nous allons l'exposer, selon les auteurs, dans tous les détails, afin de montrer combien il est difficile de l'appliquer dans la pratique courante de l'analyse toxicologique.

Caractérisation du zinc par la dithizone

La réaction colorée du zinc par la dithizone est la seule combinaison colorée du zinc : la solution verte de dithizone dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone ou autres dissolvants organiques appropriés se teint, en agitant avec une solution zincique approximativement neutre, en rouge pourpre.

Les premiers travaux sur la question ont montré que c'était une réaction très sensible, mais insuffisamment spécifique.

Rienäcker et W. Schiff recommandent la caractérisation dans une solution aqueuse, alcaline : le dithizonate de zinc est soluble dans une pareille solution, en se colorant en rouge. Mais, dans ces conditions, la réaction peut être troublée par la présence d'autres métaux.

Fischer et Leopoldi ont essayé de déterminer les conditions exactes pour une bonne marche de la réaction.

Ils ont cherché un produit qui, n'empêchant pas le zinc lui-même de précipiter, forme avec les métaux gênants des complexes si stables que la concentration en ion métal libre ne suffise pas à produire une réaction par la dithizone. Il suffit pour cela d'opérer en présence de thiosulfate qui forme avec toute une série de métaux lourds, des complexes très stables.

Il faut alors tenir compte :

D'une part, de la valeur du pH pour la formation de complexes stables avec le thiosulfate;

D'autre part, de la labilité du thiosulfate libre dans les solutions acides plus fortes;

Enfin, du rapport des concentrations des ions métaux libres et des ions thiosulfates libres.

Des essais prouvent que la dissimulation en milieu neutre ou alcalin ne réussit pas. Les solutions acides conviennent, mais le degré d'acidité doit être faible à cause de la décomposition du thiosulfate en milieu acide avec dépôt de soufre : la valeur convenable est pH = 4 ou 5. Dans ces conditions, l'argent, le cuivre, le mercure, le cadmium, l'or, le plomb peuvent être dissimulés. Le résultat est facile pour l'argent et le plomb; les autres complexes sont moins stables, il sera nécessaire d'utiliser une quantité supérieure de thiosulfate.

Donc, en présence de thiosulfate, on réussit à caractériser le zinc immédiatement en présence de tous les autres éléments sauf le cobalt, le palladium, l'étain II. On peut transformer l'étain II en étain IV, d'où les seuls métaux gênants sont le cobalt et le palladium.

Les colorations dues au zinc, au cobalt et au palladium, qui sont voisines, peuvent être distinguées par leur comportement en présence de sulfure d'ammonium. Tandis que la coloration du zinc, après agitation avec le sulfure d'ammonium disparaît, celle due au cobalt persiste, et le palladium donne une coloration verdâtre en même temps que des flocons foncés.

Le cobalt et le palladium donnent des complexes avec l'ion CN^-, complexes qui ne se décomposent pas en milieu acide faible, tandis que celui du zinc se décompose. D'où, en présence de thiosulfate et de cyanure, on peut obtenir une caractérisation du zinc qui, à l'exception de l'étain II, n'est plus gênée par d'autres éléments et peut même s'effectuer en présence du nickel.

Cette réaction est sensible, hypersensible même, puisqu'elle permet de caractériser 1 à 2 γ dans 0,1 cm^3 à 0,5 cm^3 en plus d'une concentration normale de un millionième.

L'aluminium gêne s'il est présent, mais on peut le fixer par les tartrates et les oxalates sous forme de complexe. Les tartrates, au pH prescrit, diminuent la sensibilité, les oxalates sont sans action.

Le virage se fait du vert au pourpre avec coloration intermédiaire violette. Plus il y a de zinc, plus le changement s'opère rapidement; mais si la couleur verte domine, il n'y a pas de caractérisation positive de la présence du zinc.

Les solutions employées sont les suivantes :

Une solution de dithizone qui est préparée en dissolvant 6 mg. de dithizone dans 100 cm^3 de tétrachlorure de carbone doublement distillé; avant de préparer cette solution, la dithizone du commerce doit être purifiée d'un produit d'oxydation qu'elle contient toujours.

Cette solution est conservée dans une bouteille de verre foncé avec un bouchon émeri, sous une couche d'acide sulfurique dilué à 1 pour 100. Avant l'emploi, enlever l'acide, laver la solution à l'eau distillée et filtrer à travers un filtre

sans cendres, lavé plusieurs fois auparavant avec la solution de réaction.

On utilise de l'eau bidistillée pour toutes les solutions; cette eau ne doit donner aucune réaction avec la dithizone, même agitée longtemps avec ce composé.

Une solution d'acétate de soude à 5 pour 100 qui est purifiée si nécessaire par extraction avec la dithizone.

Une solution à 50 pour 100 de $S_2O_3Na_2$, 5 OH_2 qui est nettoyée avec la solution de dithizone.

Une solution à 5 pour 100 de cyanure pur; il faut procéder à un essai à blanc de cette solution. Pour cela, on ajoute à 5 cm³ de la solution d'acétate de soude, 2 cm³ d'acide chlorhydrique N (tous ces réactifs étant rigoureusement exempts de zinc), 2 cm³ de la solution de cyanure. La dithizone, après agitation, doit rester colorée en vert.

Une solution d'hydrogène sulfuré qui s'obtient en faisant passer, pendant quelques minutes, un courant d'hydrogène sulfuré dans un mélange de 40 cm³ de solution d'acétate de soude et de 5 cm³ d'acide chlorhydrique N, le tout exempt de zinc. Cette solution est renouvelée tous les jours.

Une solution de sulfure d'ammonium qui se prépare en faisant traverser pendant cinq minutes en courant modéré, l'hydrogène sulfuré dans une partie d'une solution concentrée d'ammoniaque et quatre parties d'eau distillée; cette solution est également renouvelée tous les jours.

Les acides dilués préparés avec de l'eau bidistillée, ne contiennent que des quantités négligeables de zinc, quantités qui sont sans importance.

Le mode opératoire utilisé pour la caractérisation est le suivant :

On mêle dans un petit entonnoir de 50 cm³, 0,1 cm³ à 0,5 cm³ de la solution faiblement acide à examiner avec la solution aqueuse d'acétate de soude, jusqu'à ce que le papier au rouge congo bleu vire au rouge. On dilue la solution avec la moitié de son volume de solution d'acétate

de soude et on ajoute 3 cm^3 de la solution de thiosulfate par 10 cm^3 de la solution tampon. On additionne avec 0,5 cm^3 à 1 cm^3 de la solution verte de dithizone dans le tétrachlorure et on agite énergiquement.

Si la couche de tétrachlorure reste verte ou si la coloration verte prédomine : pas de zinc.

Si la coloration s'écarte du violet et si elle est brunâtre, jaunâtre ou sale, on peut conclure à la présence d'argent, de mercure, d'or, de bismuth ou de cuivre. Ceci prouve que l'addition de thiosulfate ne suffit pas. On renouvelle l'addition de thiosulfate jusqu'à disparition de la coloration; en présence de beaucoup de mercure et en l'absence de zinc, la coloration brunâtre peut persister.

Si, de prime abord, on observe une coloration violet rouge ou violette, celle-ci peut provenir des métaux qui ne sont pas dissimulés par le thiosulfate : nickel, cobalt, palladium, étain II. Si le thiosulfate ne suffit pas pour dissimuler le cadmium, le cuivre et le plomb, la coloration est violette.

Décanter alors la moitié de la couche de tétrachlorure et agiter avec une solution légèrement acide et saturée d'hydrogène sulfuré.

Les dithizonates de zinc, de nickel, de cobalt, de palladium, persistent en entier ou partiellement; par contre, les dithizonates de plomb, de cadmium, de cuivre, d'étain, ainsi que ceux d'argent, de mercure, de bismuth qui n'entrent pas en ligne de compte, sont immédiatement décomposés. La couche de tértrachlorure se colore en vert; il n'y a donc pas suffisamment de thiosulfate.

L'autre moitié permet de différencier le zinc du nickel, du cobalt et du palladium. On agite avec une solution de sulfure d'ammonium; la coloration du zinc, de même que la coloration des autres métaux lourds, n'est pas stable en présence de sulfure d'ammonium, tandis que les dithizonates de cobalt et de nickel le sont. Le dithizonate de palladium est décomposé partiellement, mais avec for-

mation de flocons sombres dans une solution verdâtre.

Donc, si la couche de tétrachlorure colorée en violet ou violet rouge est complètement décolorée par le sulfure d'ammonium, la constatation du zinc est positive (en admettant que la première réaction à l'hydrogène sulfuré n'ait pas donné une coloration verte).

Détermination quantitative de petites quantités de zinc

Fischer et Leopoldi ont donné pour cette détermination différentes techniques.

Les solutions employées sont les mêmes que dans le procédé qualitatif. La solution étalon est une solution de sulfate de zinc dans l'eau bidistillée à 4 γ de zinc par centimètre cube; elle sera conservée dans du verre d'Iéna.

A 4 ou 5 cm^3 de solution d'acétate de soude à 5 pour 100, on ajoute 0,5 cm^3 d'acide chlorhydrique N; cette solution est nettoyée par extraction à la dithizone du zinc qu'elle peut contenir et des autres métaux lourds. On introduit alors la solution neutre de zinc en un volume correspondant à la quantité de zinc désirée.

Pour une bonne détermination quantitative de petites quantités de zinc, Fischer et Leopoldi conseillent d'opérer en présence d'un excès de dithizone, excès d'autant plus grand que la valeur du pH est plus basse.

Pour enlever l'excès de dithizone, il vaut mieux ne pas utiliser d'alcalis qui apportent du zinc, mais une solution de sulfure alcalin qui n'attaque pas le dithizonate de zinc. De plus, le zinc qu'elle peut contenir existant à l'état de sulfure, ne réagit pas sur la dithizone. La solution de sulfure sera examinée avec la dithizone qui ne doit pas se colorer.

On opère sur 10 à 20 cm^3 de la solution contenant du zinc et dont la teneur en zinc varie entre 5 et 40 γ (évaporer l'excès d'acide si elle est trop acide, opérer comme dans le

procédé qualitatif). Puis on agite tout d'abord avec 3 cm^3 de la solution verte de dithizone qui est alors teintée en violet ou violet rouge. On sépare la couche de tétrachlorure, on lave avec du tétrachlorure et on sépare la couche de lavage dans un cylindre de verre bouché à l'émeri; on ajoute encore 1 cm^3 de dithizone et on répète jusqu'à ce que la coloration verte ne change plus.

Les solutions recueillies sont lavées avec, chaque fois, 5 cm^3 de solution de sulfure de sodium qu'on prépare en diluant 40 cm^3 d'une solution à 1 pour 100 avec 100 cm^3 d'eau bidistillée. Ce traitement suffit pour enlever l'excès de dithizone.

La solution pourpre est additionnée de tétrachlorure de carbone jusqu'à volume déterminé et elle est prête pour la détermination colorimétrique.

Au-dessous de 20 γ de zinc on utilisera un cylindre de 25 cm^3 et, de 20 γ à 50 γ, un cylindre de 50 cm^3.

Dans le procédé des colorations mélangées on ne sépare pas l'excès de dithizone libre et on évalue colorimétriquement la couche de tétrachlorure : dithizone libre et dithizonate pourpre.

Il faut observer toujours très rigoureusement les conditions de milieu : pH = 5,1 est la valeur exacte de laquelle il faut se rapprocher, car à un pH 7,7 ou 7,8, une partie de la dithizone disparaît en sel alcalin coloré en jaune et ne prend plus part à la transformation.

Telle est, dans ses détails, la plus récente méthode colorimétrique utilisée pour le dosage du zinc. Elle est d'une application très délicate. Il faudrait même pouvoir disposer d'un local particulier isolé, afin que les vapeurs normales d'un laboratoire de chimie ne viennent apporter une perturbation dans la marche de la réaction. Aussi est-il superflu de préciser que son emploi pratique soit malaisé ou peu sûr.

III. — PROCÉDÉS VOLUMÉTRIQUES

Procédé de Rudolf Lang [16]

Un des procédés volumétriques appliqué récemment à la microanalyse du zinc par MM. M. Sahyun et R.-F. Feldkamp [30], est le procédé de Rudolf Lang.

Le principe en est le suivant : lorsqu'on met en présence une solution de ferricyanure de potassium et d'iodure de potassium, la réaction d'équilibre suivante s'établit :

$$(1) \quad 2\ [Fe(CN)^6]K_3 + 2\ IK \rightleftarrows 2\ [Fe(CN)^6]K_4 + I_2.$$

En solution neutre, c'est le système $2\ [Fe(CN)^6]K_3 + 2\ IK$ qui est stable; en solution acide, il y a au contraire stabilité de $2\ [Fe(CN)^6]K_4 + I_2$.

Mais, lorsqu'on est en présence d'un excès de sel de zinc, même en solution neutre, par suite de la précipitation quantitative de ferrocyanure double de zinc et de potassium, la réaction s'effectue toujours de gauche à droite.

Sur ce principe (1), on avait effectué seulement des dosages de ferrocyanure. Mais sur les bases de la réaction (2), on peut aussi doser le zinc :

$$(2) \quad 2\ [Fe(CN)^6]K_3 + 2\ IK + 3\ SO_4Zn = [Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3 + 3\ SO_4K_2 + I_2.$$

Si on met un sel de zinc en présence d'un excès d'iodure de potassium et de ferricyanure, de l'iode est libéré; dans certaines conditions, la réaction est complète et on peut doser le zinc par l'iode libéré et titré par le thiosulfate.

Les meilleures conditions de la réaction (2) sont obtenues en présence de quantités abondantes de sels neutres, comme SO_4K_2, NO_3K, SO_4Na_2 : une séparation rapide est très nette alors entre les réactions (2) et (1) de gauche à droite.

En l'absence de sels neutres, la fin de la réaction (2) ne se produit que lentement, étant donné que l'ion zinc est

adsorbé par le précipité produit. Le sulfate et le nitrate d'ammoniaque facilitent aussi la réaction (2), mais accélèrent la réaction (1) →, aussi on leur préfère les sels alcalins. La réaction (2) est retardée par de grandes quantités de chlorures, fluorures, acétates, phosphates, oxalates alcalins et également tartrates. On peut éviter le retard par les fluorures et les tartrates en ajoutant des sels d'aluminium qui chassent le zinc de ses complexes.

L'addition abondante de sulfate de potassium favorise la formation du sel double car le rapport de Zn à $[Fe(CN)^6]$ ne conduit pas toujours obligatoirement au sel double $[Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3$.

Les résultats ne sont pas changés si, à côté du sulfate de potassium, la solution contient du sulfate de sodium ou du nitrate de sodium, de magnésium, de terres rares, d'aluminium, de chrome, de plomb, de mercure, d'argent, de manganèse, en petites quantités, ou bien de l'iodure de cuivre ou du fluorure de fer.

Il y a lieu de prendre comme coefficient, au lieu de 98,05 (coefficient théorique), 99,70, étant donné que les résultats pratiques sont en retard de 1,65 pour 100 vis-à-vis de la théorie, car une partie du zinc reste à l'état de $[Fe(CN)^6]Zn_2$ qui reste en solution; après un certain temps et avec un excès de $[Fe(CN)^6]K_4$, $[Fe(CN)^6]Zn_2$ précipite.

Il ne fallait pas s'attendre à une précipitation intégrale, car dans la méthode iodométrique, il n'y a pas excès de ferrocyanure.

Dans le cas de petites quantités de zinc, les auteurs ont montré que si on prend une goutte de solution de zinc contenant 0,15 de molécule de sulfate de zinc et si on étend à 50 cm^3, en ajoutant 1 gramme d'iodure de potassium, un peu de ferricyanure de potassium et de l'amidon, il se produit aussitôt une coloration bleue.

La même expérience faite en diluant à 200 cm^3 ne donne plus de coloration bleue et pas de louche (absence de précipité de sel double), même si on emploie V gouttes de

la solution de zinc, 2 grammes d'iodure de potassium, 10 grammes de sulfate de potassium et qu'on attende plusieurs minutes. Si on ajoute alors 0,5 cm^3 de solution de zinc, il se produit aussitôt la réaction à l'iodure d'amidon avec un louche, et si on titre par le thiosulfate, on obtient la totalité de la quantité de zinc employée.

Le même résultat est atteint si on ajoute un précipité de sel double. Ceci s'explique par suite d'équilibre instable. Il n'y a pas de précipitation bien que le coefficient de solubilité soit dépassé; l'addition d'un germe de sel double rétablit l'équilibre propre du système.

En conclusion, pour de petites quantités au-dessous de 5 mg., il faut diluer de 50 à 100 cm^3, amorcer la réaction avec un germe ou ajouter une quantité connue de zinc.

L'auteur préconise, pour une quantité de zinc à l'état de sulfate ou de nitrate ne dépassant pas 0,45 g., le mode opératoire suivant :

On mélange la solution neutre de zinc avec 5 à 10 grammes de sulfate de potassium et on ajoute de l'eau jusqu'à 100 cm^3. On chauffe jusqu'à dissolution du sel, on refroidit, on ajoute 2 grammes d'iodure de potassium, de l'amidon et de la solution de ferricyanure de potassium (contenant 0,2 de molécule, soit 66 grammes de $[Fe(CN)^6]K_3$ par litre) par fraction d'environ 2 cm^3 et après chaque addition, on titre jusqu'à presque décoloration avec une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium. Aussi longtemps que l'addition de ferricyanure de potassium donne un précipité blanc, il faut ajouter du ferricyanure.

Un excès de ferricyanure donne une coloration jaune.

On titre jusqu'à décoloration : la coloration bleue ne doit pas réapparaître avant une demi-minute.

Au lieu d'ajouter du sulfate de potassium, on peut neutraliser la solution du zinc dans l'acide sulfurique; on ajoute 2 ou 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré, puis de la potasse ou du carbonate de sodium — ne pas employer la soude — jusqu'à ce qu'il se produise un précipité persis-

tant qu'on fait disparaître en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué. On continue comme précédemment.

Si le zinc est en solution azotique, on ajoute 2 ou 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré et le processus reste le même; dans le cas d'une solution chlorhydrique, avant de la neutraliser, on l'évapore avec 2 ou 3 cm^3 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que tout l'acide soit chassé.

La réaction doit être effectuée lentement, l'addition par fraction de petites quantités de ferricyanure de potassium permet d'opérer en milieu faiblement acide, un excès de ferricyanure est évité; ce procédé annihile la réaction (1) →. Le point final est très net : il y a changement de la coloration gris verdâtre au jaune clair.

A 1.000 cm^3 de solution 0,1 N de thiosulfate correspondent 9,97 g. de zinc.

En conclusion, l'auteur estime que le sulfate de potassium est le sel le plus approprié pour favoriser la formation du sel double, que les métaux étrangers, magnésium, aluminium, ajoutés sous forme de sulfates, ne gênent pas, et que de grandes quantités de sels ferreux sont sans influence si on neutralise avec du carbonate de potassium jusqu'à précipité et si on ajoute du fluorhydrate de potassium HKF_2 en excès.

Le calcium, le baryum, le plomb précipitent comme sulfates et ne dérangent pas si leur quantité est inférieure à 0,1 g.; de plus grandes quantités retardent la libération de l'iode. Il vaut mieux alors filtrer pour enlever les sulfates insolubles.

En 1933, Rudolf Lang reprend la question [17] pour déterminer l'influence de l'acidité et des différents sels alcalins et ammoniacaux.

Les essais faits précédemment avaient tous eu lieu en milieu neutre, car les ions H + accélèrent (2) et si on dépasse une certaine concentration, les réactions (1) et (2) se produisent simultanément.

On prend 25 cm³ d'une solution contenant 0,15 de molécule de sulfate de zinc et on étend à 100 cm³ : de I goutte à 10 cm³ d'acide sulfurique 5 N, les valeurs sont constantes et à peine légèrement supérieures aux valeurs en solution neutre : la différence correspond à peine à une goutte de la solution 0,1 N de thiosulfate.

Si l'acidité devient supérieure, la réaction (2) intervient dans la titration et, en présence de bisulfate de potassium et d'acide sulfurique, la titration devient impossible : (1) et (2) sont simultanées.

Ces essais sont intéressants car il y a un certain nombre d'avantages à opérer en milieu acide : d'abord c'est plus facile; ensuite, les différents sels interviennent moins en milieu acide qu'en milieu neutre; enfin, la quantité d'acide sulfurique maximum qui peut être employée dépend de la quantité de sulfate neutre présente.

De plus, on avait utilisé jusque là le sulfate de potassium. Lang préconise le sulfate d'ammonium qui ne trouble pas la détermination iodométrique. Ce sel pur peut s'employer en solution acide, non seulement à la place du sulfate de potassium, mais il est préférable à ce dernier sel parce qu'il est plus soluble.

Par 100 cm³ de solution il faut 5 grammes de sulfate d'ammonium et 50 cg. d'iodure de potassium. En maintenant cette concentration on peut titrer le zinc nettement dans un volume de 300 cm³ et au-dessus. Le mode opératoire est alors le suivant :

La solution de sulfate de zinc, *libre de chlorures,* qui contient 3 à 5 cm³ d'acide sulfurique concentré, est neutralisée par l'ammoniaque, en présence de méthylorange comme indicateur; on réacidifie nettement par l'acide sulfurique dilué. On amène à environ 100 cm³, on ajoute 2 grammes d'iodure de potassium et une solution d'empois d'amidon. On ajoute à la solution refroidie de 2 à 5 cm³ d'une solution à 0,2 de molécule de ferricyanure de potassium, et on laisse couler à la burette, en agitant, de la solution 0,1 N

de thiosulfate jusqu'à pas tout à fait disparition de la coloration bleue.

On ajoute encore un peu de ferricyanure, puis un peu de thiosulfate et on continue alternativement jusqu'à ce qu'au point de chute de la solution de ferricyanure on obtienne une coloration jaune persistante. Les essais faits avec une solution 0,02 N de thiosulfate sont encore très nets.

Dans ces travaux, à aucun moment, il n'est question de l'ordre de grandeur des quantités de zinc qui ont pu être déterminées.

C'est ce point que nous avons essayé d'élucider en nous inspirant du principe précédemment énoncé et des travaux de Rudolf Lang.

Recherches personnelles

Les solutions employées sont :

1° Une solution sulfurique de zinc obtenue en attaquant 5 grammes de zinc pur Rhône Poulenc par 50 cm^3 d'acide sulfurique au demi dans un ballon jaugé de 500 cm^3 obturé par un entonnoir; l'attaque terminée, on neutralise par une solution de carbonate de potassium à saturation, jusqu'à commencement de précipitation de l'hydrate de zinc, et on revient en milieu acide avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 10 pour 100. On laisse refroidir, on complète à 500 cm^3, cette solution est telle que 1 cm^3 = 0,01 g. Zn.

2° Une solution d'iodure de potassium à 25 pour 100.

3° Une solution de thiosulfate de sodium $S_2O_3Na_2$, 5 OH_2 contenant 25 grammes de ce sel dans 1.000 cm^3; elle est titrée par rapport à une solution d'iode 0,1 N, 10,6 cm^3 de cette solution de thiosulfate correspondent à 10 cm^3 d'iode 0,1 N.

4° Une solution de ferricyanure de potassium pur Rhône Poulenc, contenant 33 grammes de ce sel par litre.

5° Une solution d'empois d'amidon préparée à partir d'amidon soluble en faisant tremper un cachet de pain

azyme dans 10 cm³ d'eau distillée. On fait bouillir une ou deux minutes et on filtre. Cet empois ne flocule pas, il peut être renouvelé tous les jours sans beaucoup de dépense.

Dans une première série d'essais le mode opératoire a été le suivant : on introduit la solution à titrer dans un ERLENMEYER de 250 cm³, on ajoute 3 cm³ d'acide sulfurique concentré et I goutte de méthylorange; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à neutralité et on ramène à l'acidité avec de l'acide sulfurique 0,1 N. On dilue à 100 cm³, on laisse refroidir, on ajoute 2 grammes d'iodure de potassium (8 cm³ de la solution à 25 pour 100), puis 1 cm³ de la solution d'empois d'amidon et on fait le titrage avec deux burettes : l'une contenant la solution de thiosulfate, l'autre celle de ferricyanure.

Au début on introduit le ferricyanure de potassium, 2 cm³ par 2 cm³ : il se produit immédiatement une coloration bleue; on décolore avec le thiosulfate, on ajoute de nouveau du ferricyanure. L'intensité de la coloration bleue s'atténue au fur et à mesure que se poursuit le dosage, la fin de la réaction est très nette, la décoloration devant persister au moins cinq minutes. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Zinc introduit	Thiosulfate employé (*)	Zinc trouvé	Erreur p. 100
mg.	cm³	mg.	
200	21,35	200,81	+ 0,40
	21,35	200,81	+ 0,40
	21,30	200,34	+ 0,17
	21,30	200,34	+ 0,17
	21,35	200,81	+ 0,40
100	10,65	100,17	+ 0,17
	10,65	100,17	+ 0,17
	10,60	99,70	— 0,30
	10,60	99,70	— 0,30
	10,65	100,17	+ 0,17
50	5,30	49,85	— 0,30
	5,35	50,32	+ 0,64
	5,30	49,85	— 0,30
	5,35	50,32	+ 0,64
	5,35	50,32	+ 0,64

(*) 1.060 cm³ de solution de thiosulfate correspondent à 9,97 g. de zinc.

Au point de vue toxicologique, 5 centigrammes constituent déjà une dose élevée; d'où notre deuxième série d'essais sur des doses inférieures.

Les solutions employées sont les mêmes que précédemment, mais on a étendu la solution de zinc au dixième de manière que 1 cm³ = 0,001 g. Zn.

On emploie une solution 0,01 N de thiosulfate titrée par rapport à la solution d'iode 0,01 N.

Le mode opératoire est le même, mais on dilue seulement à 70 cm³, ceci pour tenir compte des observations de Rudolf Lang.

Zinc introduit	Thiosulfate employé (*)	Zinc trouvé	Erreur p. 100
mg.	cm³	mg.	
20	21,35	19,98	— 0,10
	21,30	19,93	— 0,35
	21,30	19,93	— 0,35
	21,40	20,03	+ 0,15
	21,35	19,98	— 0,10
10	10,60	9,92	— 0,80
	10,65	9,97	— 0,30
	10,70	10,01	+ 0,10
	10,65	9,97	— 0,30
	10,60	9,92	— 0,80
5	5,30	4,96	— 0,80
	5,35	5,00	0,00
	5,35	5,00	0,00
	5,30	4,96	— 0,80
	5,35	5,00	0,00

(*) 1.065 cm³ de solution de thiosulfate correspondent à 0,997 g. de zinc.

A partir de 5 mg. la réaction (1) → intervient; le virage est de plus en plus difficile à déterminer exactement. Nous avons fait varier la dilution et la concentration des sels ammoniacaux en présence, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants.

Nous avons supposé qu'en captant l'iode au fur et à mesure de sa formation par un solvant, le chloroforme par exemple, nous régulariserions la réaction.

Nous avons introduit à cet effet la solution de zinc en milieu convenable dans une ampoule à décantation et nous avons successivement ajouté de l'iodure de potassium, du ferricyanure de potassium et du chloroforme.

Ce procédé s'est révélé défectueux, même pour une dose de 20 mg. de zinc. La réaction du ferricyanure de potassium sur l'iodure avec libération d'iode se produit et on

n'arrive pratiquement pas à obtenir une couche de chloroforme incolore.

Conclusion. — En résumé, si la méthode de Rudolf Lang est intéressante pour doser le zinc dans un milieu qui en contient de 200 à 5 milligrammes, au-dessous de cette teneur — c'est-à-dire pour les doses que l'on est appelé à rechercher en toxicologie — il faut l'abandonner et avoir recours à d'autres techniques.

Nous allons examiner maintenant un groupe de procédés volumétriques qui utilisent tous l'action directe du ferrocyanure de potassium sur les sels de zinc, avec des indicateurs externes comme l'acétate d'uranyle à 5 pour 100 (Low [19]), l'azotate d'uranyle (Ogier et Kohn-Abrest [25]) et la diphénylamine ou la diphénylbenzidine (Kolthoff [15]).

Procédé de Giaya

Dans le procédé de Giaya [11], on verse une solution titrée de ferrocyanure de potassium dans la solution zincique, en présence de nitrate d'uranyle qui sert ici d'indicateur interne. Le ferrocyanure de zinc précipite le premier en blanc, et ensuite le ferrocyanure d'uranyle qui colore le mélange en rose.

Les réactifs employés sont :

Une solution de ferrocyanure de potassium cristallisé à 3,246 g. pour 1.000 cm^3 d'eau distillée; cette solution est telle que 1 cm^3 correspond à 0,001 g. Zn.

Une solution de nitrate d'uranyle à 10 pour 100.

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

On mesure 10 cm^3 de solution zincique, on ajoute V gouttes d'acide acétique et X gouttes de nitrate d'uranyle. On verse goutte à goutte en agitant, avec une petite pipette droite, graduée en dixièmes de centimètre cube, la solution titrée de ferrocyanure, jusqu'à légère coloration rosée persistante.

Soient n centimètres cubes employés. La quantité de zinc contenue dans la prise d'essai est de : $n - f$ mg. (f est un coefficient de correction dépendant de la dilution de la solution). On l'obtient par l'égalité :

$$f = \frac{V + 5}{50}$$

dans laquelle V est le volume final de liquide obtenu.

On a intérêt à diluer la solution zincique si le volume n de solution de ferrocyanure employé excède 6 cm³.

Nous avons abandonné cette méthode car le virage final est très incertain.

Méthode de Mme Mousseron

Mme Mousseron [24] a préconisé une technique nouvelle basée sur le principe suivant :

En présence d'un excès de ferrocyanure de potassium, le zinc est insolubilisé sous forme de ferrocyanure zinco-potassique suivant la réaction :

$$[Fe(CN)^6]K_4 + 2\ Cl_2Zn = 4\ ClK + [Fe(CN)^6]Zn_2$$
$$3\ [Fe(CN)^6]Zn_2 + [Fe(CN)^6]K_4 = 2\ [Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3.$$

Ce composé est insoluble dans un léger excès d'acide chlorhydrique et très faiblement soluble dans un excès important de ferrocyanure de potassium. Le lavage du précipité doit être effectué en présence d'un électrolyte — sulfate de potassium ou nitrate de potassium — susceptible d'amener la floculation; de plus, ces sels favorisent la précipitation, surtout si on opère à 50°.

Dans un tube à centrifuger on introduit :

1 cm³ de solution zincique (1 milligramme de zinc),

5 cm³ d'eau,

X gouttes de ferrocyanure de potassium à 5 pour 100.

On chauffe vers 50° et on ajoute 0,50 g. de nitrate de

potassium pulvérisé; aussitôt, le précipité floculc et se rassemble. On centrifuge demi-heure, on lave par centrifugation et décantation avec 2 cm^3 de solution de nitrate de potassium à 5 pour 100 à 50°.

Le précipité de ferrocyanure double privé de l'excès de ferrocyanure est dosé, soit par sa teneur en azote après transformation en ammoniaque par la méthode de Kjeldahl, soit par dosage du groupe cyanogène en traitant en milieu ammoniacal par un volume connu de solution de nitrate d'argent 0,1 N; l'excès de nitrate d'argent est déterminé par la méthode Charpentier-Volhard.

La méthode de dosage par le procédé de Kjeldahl nous paraît difficile à réaliser surtout pour de petites quantités de zinc, le sel double colloïdal fixant par adsorption de faibles quantités de nitrate de potassium, dont l'azote vient s'ajouter à l'azote du sel double.

Les essais que nous avons faits ont eu pour objet, en tenant compte de tous les travaux précédemment cités, tout d'abord de déterminer les conditions les meilleures d'une bonne précipitation du sel double, ensuite, en opérant à partir d'un volume connu d'une solution titrée de ferrocyanure de potassium pour effectuer la précipitation du zinc, de déterminer la teneur en zinc par la quantité de ferrocyanure restée libre après la formation du sel double.

CHAPITRE III

Conditions nécessaires pour obtenir une bonne précipitation du ferrocyanure double de zinc et de potassium. Méthode de Haën. Recherches personnelles.

I. — CONDITIONS D'UNE BONNE PRÉCIPITATION

D'après les travaux de Lang, les meilleures conditions pour la précipitation du ferrocyanure double de zinc et de potassium sont réalisées quand on opère en présence de sels ammoniacaux.

D'autre part, quelles que soient les conditions de température, de concentration des sels en présence, de temps de sédimentation du précipité, on ne peut songer à une filtration pour séparer le sel double de la liqueur surnageante; il est nécessaire d'utiliser la centrifugation.

Nous résumons le résultat de nos différents essais en conseillant le mode opératoire suivant :

Dans un tube à centrifuger en verre Pyrex, on introduit quelques centimètres cubes (2 à 5) de la solution zincique très faiblement acide, puis on ajoute 5 cm^3 de solution de sulfate d'ammonium à 20 pour 100 et on plonge le tube dans de l'eau en pleine ébullition qui est retirée du feu à cet instant-là.

Quand le tube a pris la température ambiante (au bout de cinq minutes), on ajoute un excès connu de solution de ferrocyanure de potassium à 25 g. par litre (pour une dose

de zinc ne dépassant pas 5 mg., 2 cm³ d'une telle solution suffisent). On centrifuge un quart d'heure. On décante la liqueur surnageante; on lave le précipité deux fois par centrifugation et décantation avec chaque fois 5 cm³ de solution de sulfate d'ammonium à 2 pour 100 et on réunit les eaux de lavage à la solution. On obtient ainsi tout le ferrocyanure de potassium non entré en réaction.

C'est ce ferrocyanure libre que nous avons tout d'abord essayé de doser par la méthode de Haën.

II. — MÉTHODE DE HAËN

RECHERCHES PERSONNELLES

Principe. — En milieu sulfurique et à l'aide de l'oxygène emprunté au permanganate de potassium, l'acide ferrocyanhydrique libéré se transforme en acide ferricyanhydrique d'après l'équation :

$$(1)\quad 2\,[Fe(CN)^6]H_4 + O = OH_2 + 2\,[Fe(CN)^6]H_3$$

Il en résulte que le permanganate de potassium normal et le ferrocyanure de potassium normal se correspondent exactement.

De plus :

$$[Fe(CN)^6]K_4 + 2\,SO_4Zn = 2\,SO_4K_2 + [Fe(CN)^6]Zn_2$$
$$3\,[Fe(CN)^6]Zn_2 + [Fe(CN)^6]K_4 = 2\,[Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3$$
$$(2)\quad 4\,[Fe(CN)^6]K_4 + 6\,SO_4Zn = 6\,SO_4K_2 + 2\,[Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3.$$

1 cm³ MnO_4K 0,1 N correspond à $[Fe(CN)^6]K_4$ 0,1 N et à $\frac{6\,SO_4Zn}{400}$.

1 cm³ MnO_4K 0,1 N correspond à 0,0009807 Zn.

Les solutions utilisées sont :

Une solution de permanganate de potassium 0,1 N,

Une solution de ferrocyanure de potassium contenant

environ 25 grammes par litre de ferrocyanure de potassium pur Poulenc,

De l'acide sulfurique au tiers.

Le mode opératoire consiste à ajouter aux eaux de centrifugation qui contiennent le ferrocyanure non combiné ou au ferrocyanure initial, 5 cm³ d'acide sulfurique au tiers. On étend à 150 cm³ et on ajoute le permanganate de potassium goutte à goutte jusqu'à teinte rose persistante.

Par différence, on évalue, en permanganate, la quantité de zinc de la solution.

Zinc introduit	Ferrocyanure initial	Nombre de cm³ MnO_4K	Zinc calculé	Erreur p. 100
mg.	cm³	cm³	mg.	
10	2	11,45 — 1,05	10,19	+ 1,9
10	2	11,45 — 0,95	10,29	+ 2,9
10	2	11,45 — 1,05	10,19	+ 1,9
5	1	5,75 — 0,60	5,05	+ 1,0
5	2	11,45 — 5,90	5,44	+ 8,8
2	2	12,10 — 9,30	2,74	+ 37,0
1	2	12,10 — 10,95	1,12	+ 12,0

Le virage est difficile à saisir : la formation du ferrocyanure de potassium colore la liqueur en jaune intense et l'addition de I goutte de permanganate de potassium 0,1 N produit une très faible coloration rose assez difficile à déterminer à cette dilution. Les essais faits par différents opérateurs ont montré l'influence du coefficient personnel.

Nous avons modifié les conditions de dilution en opérant dans un tube à essais gros et large dans lequel on réunissait toutes les eaux de lavage additionnées seulement de 5 cm³ d'acide sulfurique au tiers.

Les deux essais étant faits dans des conditions identiques, voici les résultats que nous avons obtenus :

Zinc introduit	Ferrocyanure initial	Nombre de cm^3 MnO_4K	Zinc calculé	Erreur p. 100
mg.	cm^3	cm^3	mg.	
20	4	22,6 — 2,25	19,95	— 0,25
10	2	11,3 — 1,0	10,10	+ 1,00
5	2	11,3 — 5,85	5,34	+ 6,8
2	2	11,3 — 8,8	2,45	+ 22,50

Les résultats ne sont pas très satisfaisants; pour de faibles doses le pourcentage d'erreur est assez élevé. Aussi, nous avons abandonné ces essais pour donner la préférence au procédé que nous allons exposer dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Nouveau procédé de microdosage du zinc

I. — PRINCIPE

Si nous considérons la réaction globale d'un sel de zinc sur le ferrocyanure de potassium, nous avons :

(1) $4\ [Fe(CN)^6]K_4 + 6\ SO_4Zn = 6\ SO_4K_2 + 2\ [Fe(CN)^6]^2K_2Zn_3$.

Sur l'excès de ferrocyanure de potassium, faisons agir un excès connu d'une solution titrée de nitrate d'argent.

(2) $2\ [Fe(CN)^6]K_4 + 8\ NO_3Ag = 2\ [Fe(CN)^6]Ag_4 + 8\ NO_3K$.

Dosons alors l'excès de nitrate d'argent par la méthode Charpentier-Volhard en employant l'alun de fer comme indicateur interne.

(3) $NO_3Ag + SCNK = NO_3K + SCNAg$.

Soit a le volume initial de solution de ferrocyanure de potassium introduit pour précipiter le zinc, soit $v\ cm^3$ le volume de solution de nitrate d'argent ajouté et $n\ cm^3$ le volume de solution de sulfocyanure employé pour titrer l'excès de nitrate d'argent.

Après précipitation du sel double, soit b le volume de solution de ferrocyanure de potassium non combiné. Si, à ce volume b, nous ajoutons le même volume $v\ cm^3$ de solution de nitrate d'argent et si nous titrons par la méthode Charpentier-Volhard en employant $n'\ cm^3$ de solution de

sulfocyanure de potassium, $n' - n$ donne, en sulfocyanure de potassium, la quantité de ferrocyanure de potassium dissimulée à l'état de sel double, d'où la teneur en zinc.

Conditions essentielles à observer. — Des différents essais effectués, il résulte que de petites quantités d'acide nitrique sous forme de nitrate d'ammonium ne troublent pas la réaction.

En revanche, des doses appréciables de chlorures, bromures, iodures la faussent entièrement, car elles dissimulent une partie du nitrate d'argent qui n'intervient pas dans le dosage du zinc. La solution à doser devra être exempte de ces éléments, ce qu'on obtiendra aisément en l'évaporant avec de l'acide sulfurique (un demi centimètre cube).

Il faut toujours opérer le dosage en présence d'un grand excès de nitrate d'argent. On est assuré de cette condition quand l'introduction d'alun ferrique ne provoque pas un fort bleuissement de la solution.

En effet, si le nitrate d'argent n'est pas en excès convenable, par suite de la dissociation des différents sels de l'équation (2) il y aura libération d'ions $[Fe(CN)^6]$ $^{----}$ qui réagiront sur les ions Fe^{+++} pour donner du ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse qui colore fortement la solution. La formation de ce composé est favorisée par la présence de traces de chlorures, d'où la nécessité d'éliminer ces traces mêmes de la solution à doser.

Lorsqu'on approche du virage, lors de l'introduction du sulfocyanure de potassium, de très légères traces de ferrocyanure ferrique prennent naissance, mais elles ne gênent en rien l'appréciation du point final de la réaction.

II. — SOLUTIONS UTILISÉES POUR CE DOSAGE

Une solution de sulfate d'ammonium pur Poulenc à 20 pour 100,

Une solution du même sulfate d'ammonium à 2 pour 100 (ces deux solutions sont utilisées pour la précipitation et le lavage du sel double qui seront effectués selon la technique exposée au chapitre III),

Une solution de ferrocyanure de potassium pur Poulenc à 25 g. de sel par litre,

De l'acide azotique,

Une solution 0,1 N de nitrate d'argent,

Une solution approximativement 0,2 N de sulfocyanure de potassium titrée par rapport à la solution de nitrate d'argent.

On peut employer une solution plus diluée de sulfocyanure de potassium, mais alors il est plus difficile d'apprécier le virage et on est obligé d'ajouter III ou IV gouttes pour avoir une coloration rougeâtre très nette; donc le volume à introduire compense la concentration plus élevée de la solution et au total cela revient au même.

Une solution saturée d'alun de fer,

Une solution titrée de zinc : celle qui nous a servi à faire nos essais précédents, telle que 1 cm^3 = 0,01 g. Zn ou une dilution de cette solution au dixième.

III. — MODE OPÉRATOIRE

La liqueur et les eaux de lavage contenant le ferrocyanure de potassium libre sont réunies dans un tube à essai de 15 cm. de haut et de 3 cm. de diamètre environ.

On ajoute alors un volume connu en excès de nitrate d'argent 0,1 N (6 cm^3 ont suffi dans nos essais), XV à XX gouttes d'acide azotique, XV gouttes de la solution d'alun de fer, et goutte à goutte la solution de sulfocyanure de potassium jusqu'à coloration rougeâtre persistante.

$$\begin{array}{c} 6\ Zn \rightarrow\ 4\ [Fe(CN)^6]K_4 \rightarrow 16\ NO_3Ag \rightarrow 16\ SCNK \\ NO_3Ag \rightarrow SCNK \rightarrow 6\ Zn \\ \hline 10 \qquad 10 \qquad 160 \end{array}$$

1 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent correspond à 0,002451 g. Zn.

Les tableaux suivants résument les résultats obtenus au cours des différents essais :

Zinc introduit	NO_3Ag 0,1 N ajouté	SCNK employé	Zinc trouvé	Erreur p. 100
mg.	cm³	cm³	mg.	
0	6	8,8		
2	6	14,1	1,996	— 0,2
5	6	21,6	4,824	— 3,5
1 cm³ NO_3Ag correspond à 6,5 cm³ SCNK				

Zinc introduit	NO_3Ag 0,1 N ajouté	SCNK employé	Zinc trouvé	Erreur p. 100
mg.	cm³	cm³	mg.	
0	6	8,8		
2	6	14,2	2,06	+ 2,00
5	6	21,6	4,90	— 2,00
1 cm³ NO_3Ag correspond à 6,45 cm³ SCNK				

Zinc introduit	NO_3Ag 0,1 N ajouté	SCNK employé	Zinc trouvé	Erreur p. 100
mg.	cm³	cm³	mg.	
0	6	0,70		
2,5	6	1,35	2,51	+ 0,50
5	6	2,00	5,02	+ 0,4
6 cm³ NO_3Ag correspondent à 3,8 cm³ SCNK				

Ces essais, que nous avons renouvelés un grand nombre de fois avec des solutions dont nous avons fait à dessein

varier les titres, nous ont toujours donné d'excellents résultats; aussi, avons-nous accordé notre préférence à cette microméthode de dosage du zinc.

Il nous restait à examiner si ce procédé pouvait être utilisé dans une expertise toxicologique, tout d'abord quant à la séparation du zinc d'avec les métaux voisins, ensuite quant au dosage de ce métal.

C'est cette étude qui va faire l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE V

Application de la méthode précédente au dosage du zinc dans un cas d'intoxication. Zinc normal chez l'homme.

Un procédé simple et fidèle pour mettre au point une méthode de dosage d'un élément dans un cas d'intoxication consiste à prélever des organes de sujets normaux, à les additionner d'une quantité exactement connue de l'élément à rechercher et à déterminer les conditions les meilleures pour retrouver la dose initiale introduite.

Nous avons choisi le poulet, pour des raisons que la suite de ce travail précisera.

Nous allons exposer la méthode en prenant comme exemple un essai fait avec les organes digestifs du poulet normal.

I. — DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Dans une capsule de porcelaine, on introduit le foie et la bile ou les intestins d'un poulet; puis on ajoute un demi-centimètre cube de la solution de sulfate de zinc, telle que 1 cm^3 = 0,01 g. Zn : soit 5 mg. Zn.

On effectue la destruction par la méthode nitro-sulfurique de Denigès.

A cet effet, on attaque par de l'acide azotique pur (80 cm^3 pour 100 grammes d'organes).

On chauffe doucement la capsule de porcelaine sur une

plaque d'amiante épaisse perforée pour épouser le fond de la capsule. Une mousse abondante se produit.

On retire du feu; au bout de dix minutes les substances sont totalement liquéfiées.

On ajoute alors un volume d'eau distillée égal au volume d'acide primitivement introduit. On porte à l'ébullition dix minutes. On laisse refroidir. Le liquide est surmonté par une couche de graisses qu'on sépare par décantation sur un entonnoir au fond duquel on a placé un petit bouchon pas trop serré de laine de verre soigneusement lavé à l'eau distillée.

Le liquide est recueilli dans un ballon de KJELDHAL en Pyrex.

Par trois fois, on lave la capsule et l'entonnoir avec chaque fois 20 cm^3 d'eau distillée bouillante. On laisse refroidir avant d'effectuer une nouvelle décantation.

M. DENIGÈS conseille d'effectuer la dernière partie de cette opération dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir. Sur les indications de M. LABAT, nous avons préféré employer un ballon de KJELDHAL, *en Pyrex,* dont le volume doit être relativement grand, pour éviter des projections éventuelles de liquide.

L'évaporation de l'acide azotique est très retardée du fait de la condensation sur les parois du col des vapeurs qui retombent dans le ballon; le réactif oxydant est ainsi utilisé au maximum et on en fait une notable économie.

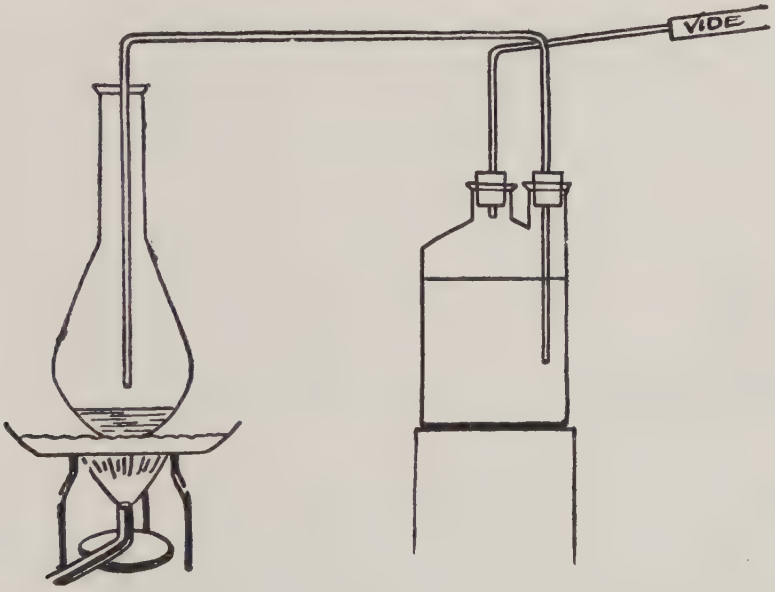
Le liquide séparé des graisses est additionné d'acide sulfurique — 20 cm^3 pour 100 g. d'organes — et chauffé sur la plaque d'amiante perforée. Le liquide se concentre, en même temps qu'apparaissent des vapeurs nitreuses. On chauffe jusqu'à disparition de ces vapeurs et apparition de vapeurs blanches d'anhydride sulfurique, tandis que la masse des matières se boursoufle et brunit.

A ce moment, on retire le feu et, sans laisser refroidir, on ajoute 10 cm^3 d'acide azotique pur. Il se produit des vapeurs nitreuses, puis on chauffe comme précédemment

jusqu'à départ des vapeurs blanches et boursouflement de la masse. On ajoute encore 5 cm³ d'acide azotique et on recommence l'opération, puis ensuite 2 cm³ d'acide azotique et enfin de l'acide azotique goutte à goutte jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide.

II. — SÉPARATION DU ZINC

Le liquide de destruction est évaporé au bain de sable presque à sec, pour chasser la plus grande partie de l'acide



sulfurique qu'il contient. Cette opération peut être réalisée en se servant du dispositif suivant : dans le col du ballon de KJELDHAL utilisé pour la destruction, plonge un tube qui, par son autre extrémité, communique avec un système aspirateur, en relation avec une trompe à eau.

Il n'y a de ce fait aucun dégagement de vapeurs acides dans l'atmosphère [18].

On reprend le résidu de l'évaporation par 5 cm³ d'acide

sulfurique à 10 pour 100. On chauffe jusqu'à dissolution. On laisse refroidir, on filtre sur un petit filtre sans pli, pour séparer un résidu insoluble de sels alcalino-terreux et de silice. On lave à l'eau chaude et on dilue le filtrat de telle manière que 1 cm^3 de liquide de destruction correspond à 1 gramme d'organes.

Caractérisation du zinc

A un demi centimètre cube de ce liquide, par exemple, on ajoute dans un petit tube II gouttes de la solution de nitrate de cobalt, solution A, et IV gouttes de la solution de sulfocyanure de mercure et d'ammonium, solution B (voir p. 19). Instantanément, on obtient de beaux cristaux lourds, très abondants, bleus, qui, examinés au microscope, présentent tous les caractères du sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc.

La caractérisation est effectuée avec succès sur un dixième de centimètre cube de liquide de destruction qui contient 26 γ de zinc environ. Mais, dans ce cas là, il vaut mieux employer la solution A diluée au dixième, comme nous l'avons déjà conseillé dans ce travail.

Dosage du zinc

Pour effectuer ce dosage, nous avons repris un procédé utilisé par M. le Professeur Labat.

On prélève, dans un Erlenmeyer, un volume connu du liquide de destruction exactement mesuré à la pipette. On peroxyde en faisant bouillir avec II ou III gouttes d'acide azotique pendant quelques minutes. On laisse refroidir et on neutralise par l'ammoniaque en présence d'un papier de tournesol. On porte à l'ébullition pendant quelques secondes puis on laisse floculer le précipité par repos de vingt-quatre heures et on sépare les hydrates qui se sont

précipités par filtration ou centrifugation. On lave à l'eau bouillante. La liqueur recueillie est additionnée d'un léger excès d'acide acétique; elle est concentrée pour l'amener à très petit volume — quelques centimètres cubes —. On transvase dans un tube à centrifuger; on ajoute III ou IV gouttes d'acide acétique (s'assurer que le milieu est bien acide), et on porte le tube chauffé au bain-marie à l'hydrogène sulfuré. En opérant ainsi, nous effectuons la précipitation dans un milieu acide, renfermant de l'acétate d'ammonium qui favorise la précipitation du sulfure de zinc.

On laisse passer le courant gazeux pendant une demi-heure. Il se produit un précipité gris noirâtre qu'on laisse floculer pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on centrifuge, les sulfures se séparent et on décante la liqueur surnageante.

Dans le tube à centrifuger porté au bain-marie, on dissout les sulfures par 5 cm^3 d'acide sulfurique à 10 pour 100. Dans la liqueur, il reste un résidu de soufre avec quelques traces de sulfures insolubles.

On transvase cette liqueur dans un Erlenmeyer. Si le résidu insoluble est important, il vaut mieux filtrer, ou centrifuger. On chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition et on peroxyde par II gouttes d'acide nitrique. Après refroidissement, on neutralise par l'ammoniaque en présence d'un papier de tournesol; des traces de fer précipitent sous forme d'hydrate à l'ébullition. On laisse refroidir et floculer. On filtre ou on centrifuge. On lave le précipité à l'eau bouillante. Dans la liqueur filtrée, on revient très légèrement à l'acidité avec de l'acide sulfurique à 10 pour 100. On concentre jusqu'à obtention d'un volume de quelques centimètres cubes. On transvase dans un tube à centrifuger.

Cette solution zincique, faiblement acide, qui contient environ 1 gramme de sulfate d'ammonium, se trouve dans les conditions justement requises pour effectuer le dosage par notre méthode.

Observations

Au cours de ces différentes manipulations, avant d'abandonner une liqueur ou un précipité, nous nous sommes assuré qu'ils étaient bien exempts de zinc.

Si l'organe examiné est riche en fer — le foie de canard par exemple — lors de la précipitation en milieu ammoniacal, une partie du zinc est retenue par adsorption par les hydrates. Pour la récupérer, il suffit de dissoudre le précipité par quelques gouttes d'acide sulfurique à 10 pour 100 et à chaud, de peroxyder la solution ainsi obtenue et d'effectuer une nouvelle précipitation et une nouvelle filtration. Cette deuxième liqueur peut être ajoutée à la première avant le passage à l'hydrogène sulfuré, ou bien, comme nous avons dû le faire, elle peut être traitée à part (voir tableau résumant les essais).

Pour répondre à une objection souvent faite au sujet de la précipitation incomplète du zinc en milieu acide organique, nous avons traité de la même manière et simultanément une liqueur contenant 5 mg. de zinc exactement mesurés et le liquide de destruction. Les écarts obtenus sont de l'ordre des erreurs de manipulation, surtout quand on emploie une méthode volumétrique.

Enfin, avant de jeter le liquide séparé par décantation du sulfure de zinc, nous avons chassé l'hydrogène sulfuré et nous avons fait une caractérisation du zinc par notre méthode qualitative. Le résultat a été négatif.

Dans nos recherches exposées plus loin, chaque organe traité a été divisé en deux parties : sur une partie nous nous sommes assuré que le zinc normal n'introduirait ni perturbation, ni erreur, dans le dosage du zinc connu ajouté à la deuxième partie de l'organe.

Résultats

Dans les essais dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-après indiqué, nous rappelons que :

6 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent correspondent à 3,8 cm³ de solution de sulfocyanure de potassium,

2 cm³ de solution de ferrocyanure de potassium, en l'absence de zinc, correspondent à 0,85 cm³ de sulfocyanure de potassium.

Enfin, nous savons que 1 centimètre cube de solution 0,1 N de nitrate d'argent correspond à 0,002451 g. Zn.

	Organes examinés	Zinc introduit	Sulfocyanure employé	Zinc retrouvé	Ecarts p. 100
		mg.	cm³	mg.	
Premier poulet	Foie	2,5	1,45	2,42	— 3,20
	Intestins	2,5	1,50	2,50	0,00
	Sol. titrée	5,0	2,00	4,45	— 11,00
Deuxième poulet	Foie	2,5	1,50	2,50	0,00
	Intestins	2,0	1,35	1,92	— 4,00
	Sol. titrée	5,0	2,10	4,82	— 3,6
Canard	Foie	2,5	1,35 + 0,15	1,92 + 0,57	— 0,4
	Sol. titrée	5,0	2,15	5,02	+ 0,40

Observation. — Le deuxième chiffre indiqué correspond à la quantité de zinc retenue par le précipité d'hydrate de fer.

III. — ZINC NORMAL CHEZ L'HOMME

Nous avons pu examiner un liquide provenant de la destruction d'un mélange d'organes (foie-reins) d'un homme non intoxiqué par un composé de zinc.

Sur ce liquide, la caractérisation du zinc avait été effectuée d'une part par la réaction de Montequi, d'autre part par la formation de sulfocyanure triple de cobalt, de mer-

cure et de zinc (cette dernière réaction nous paraît plus rapide et plus sensible que celle de MONTEQUI, surtout pour de très faibles traces de zinc).

Après avoir effectué la séparation du zinc selon la technique précédemment exposée, nous avions une solution sulfurique de zinc telle que 1 cm³ correspondait à 2 g. d'organes et nous en avions 7 cm³.

Le problème posé était de ramener la teneur en zinc de cette solution au kilogramme d'organe, et ceci en utilisant notre méthode. Voici les résultats obtenus :

Dans cet essai, 6 cm³ de solution 0,1 N de nitrate d'argent correspondent à 3,7 cm³ de solution de sulfocyanure de potassium.

Le titre du ferrocyanure de potassium est toujours le même (voir p. 87).

En présence du zinc dans la solution, le volume de sulfocyanure de potassium employé est 0,95 cm³.

La teneur en zinc ramené au kilogramme d'organes est donc de :

$$\frac{0{,}002451 \times 6 \times (0{,}95\text{-}0{,}85) \times 1.000}{3{,}7 \times 14} = 0{,}0283 \text{ g.}$$

C'est évidemment la limite de la précision que nous pouvons obtenir. Mais cela nous paraît suffisant puisqu'il s'agit là du zinc normal, les doses inférieures à celle-ci ne nous intéressent pas en toxicologie.

Il est à noter que cette teneur en zinc est du même ordre de grandeur que les chiffres trouvés dans les mêmes conditions par les auteurs qui ont dosé le zinc normal dans les organes de l'homme.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE QUELQUES INTOXICATIONS PAR LE PHOSPHURE DE ZINC CHEZ LE POULET.

DE L'EMPLOI DE CE COMPOSÉ DANS LA LUTTE CONTRE LES COURTILIÈRES.

ZINC NORMAL CHEZ LA COURTILIÈRE.

DOSAGE DU ZINC CHEZ LA COURTILIÈRE INTOXIQUÉE.

CHAPITRE PREMIER

De l'intoxication du poulet par le phosphure de zinc

A l'époque où on répand sur les terrains infestés par les courtilières l'appât au phosphure de zinc, il arrive fréquemment qu'on apporte au praticien des volailles mortes et qu'on lui demande de résoudre le problème suivant : cette volaille a-t-elle été intoxiquée par l'appât ? Nous allons voir la marche à suivre pour répondre à cette question.

I. — GÉNÉRALITÉS

Pour résoudre le problème posé, nous avons intoxiqué des poulets dans des conditions déterminées, et nous avons fait l'examen des principaux organes à des temps variables après la mort.

Le poison

Nous avons utilisé un appât préparé selon la formule de M. Malenotti [20] :

Riz (ou maïs)	20 kg.
Eau	5 litres
Phosphure de zinc	1 kg.

Ce qui revient à ajouter au riz 25 pour 100 d'eau et 5 pour 100 de poison.

On mouille le riz pendant quinze à vingt minutes, en le remuant de préférence, puis on ajoute le phosphure de zinc qu'on mélange avec lui au moyen d'une spatule, ou mieux encore à la main, sous réserve de n'avoir aucune blessure. La poudre se colle à la surface des grains qui prennent une teinte gris de fer.

Il est à noter qu'un poulet n'ayant pour nourriture exclusive que le riz empoisonné, préfère s'abstenir de manger. L'animal en picore quelques grains seulement, en nombre insuffisant pour amener la mort. L'absorption est d'ailleurs suivie assez rapidement de selles fréquentes, liquides, jaune d'or.

Dans la pratique, le phénomène est tout différent. Les poulets, aux champs, avalent un riz de préparation ancienne, mélangé à des débris végétaux, et s'intoxiquent; ou bien ils mangent des courtilières elles-mêmes intoxiquées et qui contiennent, nous le verrons, du phosphure de zinc en quantité suffisante pour amener la mort de la volaille.

En conséquence, nous avons été obligé de procéder à un véritable gavage pour faire absorber le poison aux poulets.

L'autopsie. — Le prélèvement des organes

L'animal mort est plumé et apporté au laboratoire.

Après avoir séparé, à l'aide d'un bistouri, les membres inférieurs, le poulet est placé sur le dos dans un grand plateau émaillé. A l'aide d'une paire de ciseaux et d'un sécateur à volaille, on l'incise en suivant, autant que possible, une ligne droite de l'anus au cou. Si la mort du poulet remonte à quelques jours, l'opérateur devra se munir de gants de caoutchouc. Avec un bistouri on détache les viscères de la membrane qui les retient à la cavité générale, en ayant bien soin toutefois de ne pas crever les différentes parties qui constituent le tube digestif.

Dans le prélèvement des organes, il faut distinguer :

Les organes qui sont susceptibles de contenir du phosphure de zinc en nature : le gésier et le jabot (ces organes, traités par un acide, donnent alors de l'hydrogène phosphoré qu'il nous sera facile de mettre en évidence) ;

Les organes qui contiennent le produit de la décomposition du phosphure de zinc. Dans ces organes, nous ne trouverons plus que du zinc : ce sont les intestins;

Enfin, les organes qui peuvent peut-être fixer une partie du zinc, passé dans la circulation, surtout si l'intoxication a été lente : ce sont le foie et la bile.

En résumé, nous avons prélevé :

1° La bile,
2° Le foie,
3° Les intestins,
} Ces organes sont placés dans une capsule de porcelaine tarée; nous notons les poids respectifs.
4° Le jabot,
5° Le gésier.

Le gésier subit un traitement spécial : à l'aide d'un bistouri, on ouvre ce muscle transversalement et on sépare très délicatement la muqueuse interne et son contenu du gésier proprement dit. Cette dernière fraction soigneusement lavée est ajoutée aux intestins.

Traitement du jabot et de la muqueuse interne du gésier. Caractérisation du phosphure d'hydrogène

Le jabot et la muqueuse interne du gésier contiennent du phosphure de zinc non décomposé, en partie encore fixé sur les grains de riz, et du poison en décomposition. Si la mort de l'animal est récente, et si la dose d'appât absorbée est assez importante, on perçoit nettement l'odeur de l'hydrogène phosphoré, pendant l'autopsie.

Pour caractériser ce gaz, nous utilisons le dispositif suivant que nous empruntons à M[lle] Cazaux [3].

On prend un simple flacon de verre à large goulot, forme poudrier, de 125 cm^3 environ de capacité.

Le papier réactif est un rectangle de papier filtre de 6 centimètres de longueur sur 1 centimètre et demi de largeur qu'on immerge extemporanément dans une solution d'iodomercurate de potassium (formule Denigès) et qu'on égoutte sur un papier filtre.

On utilise simultanément un papier exactement semblable imprégné d'une solution d'acétate de plomb (extrait de Saturne).

Ces papiers sont fixés à l'aide d'une épingle sur le bouchon qui obture le poudrier; ils plongent dans l'atmosphère du flacon sans toucher le liquide.

On emploiera deux poudriers : dans l'un on place le jabot, dans l'autre la muqueuse interne, puis on ajoute environ 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au cinquième et on bouche le flacon.

Au bout d'un temps variable avec chaque cas d'intoxication, le papier prend une teinte jaune orangé plus ou moins intense, selon la proportion de gaz dégagé; on peut supposer qu'après quelques heures le dégagement est terminé. Cependant, il ne faut pas conclure à une réaction négative avant dix-huit heures; il vaut mieux, dans ce cas là, prolonger le contact jusqu'au lendemain.

Quand la réaction est terminée, on sépare par filtration le liquide où est dissous du chlorure de zinc provenant de l'attaque du phosphure de zinc par l'acide, du résidu d'organe qui contient encore du phosphure de zinc incomplètement attaqué ou bien du zinc fixé par le tissu même des organes.

Caractérisation du zinc. — Son dosage

Dans chacune de ses fractions, le zinc sera caractérisé et dosé après destruction de la matière organique et sépara-

tion selon notre méthode (voir Deuxième partie, chapitre V, p. 81) comme dans la bile, le foie et les intestins.

Nous avons fait des remarques intéressantes quant à la caractérisation du zinc chez le poulet. Nous y reviendrons à la fin de ce chapitre.

II. — EXAMEN DE QUELQUES CAS D'INTOXICATION

Poulet n° 1 (Poids : 1,400 kg.)

A 3 heures de l'après-midi, on administre au poulet, par gavage, 4 grammes d'appât toxique fraîchement préparé. Peu de temps après l'ingestion, l'animal a la diarrhée, puis il semble perdre son équilibre, s'affaisse sur ses pattes. Il paraît présenter quelques difficultés pour déglutir, ce qui se traduit par de fréquents mouvements en avant de la tête et du cou.

A 5 h. 30, on fait encore avaler à l'animal 4 grammes d'appât : un quart d'heure après, il tombe, se couche et meurt. L'autopsie est faite dix-huit heures après la mort; on constate une forte congestion des poumons.

Le tableau suivant résume les résultats trouvés selon la technique précédemment exposée.

ORGANES		Poids des organes	Caractérisation de l'hydrogène phosphoré	Caractérisation du zinc	Zinc trouvé	Zinc p. 100 g. d'organes
		en g.			en mg.	en mg.
Jabot	attaque directe	...	Fortement + couleur jaune orangé qui noircit par l'excès de gaz.	+	50	
	résidu	6	...	+	11	183
Muqueuse interne du gésier	attaque directe	...	Nettement + couleur jaune orangé	+	7,6	
	résidu	10	...	+	3,6	36
Intestins		79	...	+	7,7	9,7
Foie		29	...	+	1,4	4,8
Bile		3	...	—	0	0

Poulet n° 2 (Poids : 1,100 kg.)

Le poulet a reçu une seule dose d'appât : 4 grammes en une fois, à 11 heures du matin. On observe les mêmes symptômes que chez le poulet précédent : diarrhée, affaissement, mouvements de la tête. Mort à 4 heures de l'après-midi. L'autopsie a lieu quarante-huit heures après la mort; poumons très congestionnés.

ORGANES	Poids des organes	Caractérisation de l'hydrogène phosphoré	Caractérisation du zinc	Zinc trouvé	Zinc p. 100 g. d'organes
	en g.	Nettement +		en mg.	en mg.
Jabot .... attaque directe	...	papier jaune orangé	+	6,4	
Jabot .... résidu	12	...	+	2,9	24
Muqueuse interne du gésier attaque directe	...	Nettement + papier jaune orangé	+	4,6	
Muqueuse interne du gésier résidu	10	...	+	0,77	77
Intestins	100	...	+	2,7	2,7
Foie	40	...	+	2,6	6,5
Bile	3	...	—	0	0

Poulet n° 3 (Poids : 1,050 kg.)

On fait absorber au poulet 2 grammes d'appât fraîchement préparé à 1 heure de l'après-midi. L'animal paraît moins brutalement incommodé : il a des selles fréquentes, abondantes, mais il va et vient dans sa cage, en faisant beaucoup de mouvements de la tête. Il s'accroupit sur ses pattes, puis il se relève. Enfin, à 5 h. 30, il s'affaisse et meurt presque aussitôt. L'autopsie est faite six jours après la mort.

ORGANES		Poids des organes	Caractérisation de l'hydrogène phosphoré	Caractérisation du zinc	Zinc trouvé	Zinc p. 100 g. d'organes
		en g.			en mg.	en mg.
Jabot....	attaque directe		Très faiblement + * au bout de 18 heures. Le papier jaunit à peine	+	2	
	résidu	17	...	+	1,3	7,7
Muqueuse interne du gésier	attaque directe		Nettement + ** Papier jaune orangé		16,6	
	résidu	10	...	+	4	40
Intestins		97		+	2,8	2,8
Foie		36		+	2,8	7,7
Bile		3		+	quelques γ	»

(*) forte réaction du papier à l'acétate de plomb.
(**) faible réaction du papier à l'acétate de plomb.

III. — APPENDICE

Lors de la filtration du produit de l'attaque par l'acide chlorhydrique de la muqueuse interne du gésier du poulet n° 2, nous avons obtenu un liquide nettement violet. La muqueuse interne résiduelle était elle-même colorée en violet verdâtre. Nous avons pensé que ces colorations pouvaient provenir d'un pigment plus ou moins intense, selon l'alimentation donnée au poulet, et que ce pigment devait contenir du cuivre.

Nous avons pu caractériser le cuivre de plusieurs façons, dont une mérite de retenir l'attention.

Après destruction de la matière organique, nous avons prélevé 1 ou 2 centimètres cubes de liquide pour caractériser le zinc selon notre technique, c'est-à-dire par formation de sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc.

Or, avec le jabot, nous avons obtenu des cristaux bleus caractéristiques; avec le gésier, ces mêmes cristaux étaient bleu violacé; avec le foie, ils étaient nettement violets.

L'examen microscopique a montré que les cristaux bleus ne comprenaient que du mercurisulfocyanure de cobalt et de zinc; les cristaux bleu violacé étaient un mélange de cristaux bleus cobaltiques et de cristaux de MONTEQUI; enfin, les cristaux violets étaient des cristaux de MONTEQUI, presque sans mélange.

Nous avons pensé que la formation des cristaux de mercurisulfocyanure de zinc et de cuivre était due à la présence de cuivre normal.

L'expérience a confirmé cette hypothèse : il a suffi de mélanger 2 cm^3 de liquide de destruction d'organes (gésier et foie) avec IV gouttes de réactif B de MONTEQUI (voir p. 19) pour obtenir les cristaux violets caractéristiques.

A ce propos, M. LABAT nous a fait connaître que la chose n'était pas exceptionnelle et que, très souvent, avec des organes humains, tels le foie et le rein, la simple addition de réactif B était suffisante pour provoquer la réaction de MONTEQUI, le zinc et le cuivre normaux servant ainsi à se déceler mutuellement.

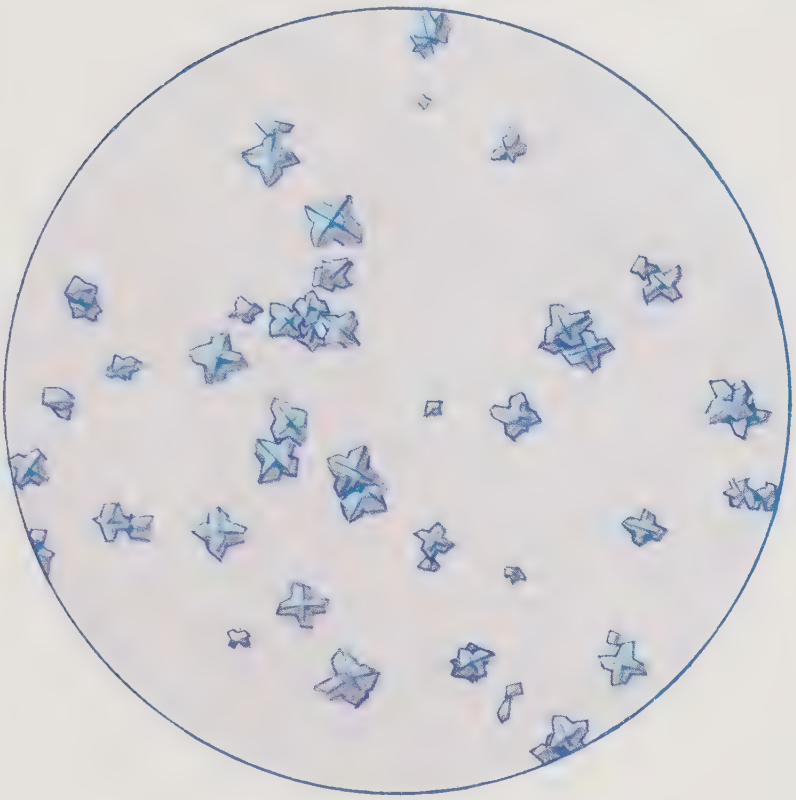
A ce sujet, nous avons fait quelques essais qui nous permettent de conclure que, dans une intoxication probable par le zinc, il vaudra mieux s'adresser à notre réaction. En effet, s'il y a excès de zinc, tandis que le zinc normal se combinera au cuivre normal pour donner des cristaux de MONTEQUI, le zinc en excès se combinera au cobalt pour donner les cristaux bleus que nous connaissons et, à l'examen microscopique, ceux-ci prédomineront.

Ces résultats sont nettement visibles dans les planches en couleurs jointes à cette thèse.

La courtilière normale contient des traces de cuivre; à la caractérisation, nous obtenons même en présence de cobalt, des cristaux bleu violacé sale, de sulfocyanure triple de cuivre, de mercure et de zinc, et de sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc : la réaction de MONTEQUI l'emporte.

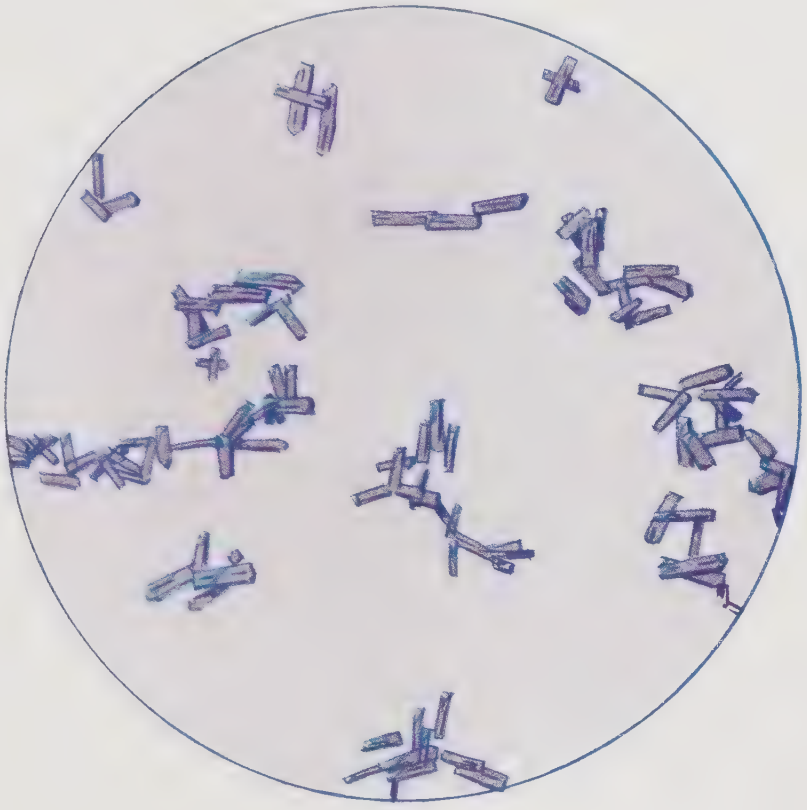
Après intoxication par le phosphure de zinc, nous carac-

Cristaux de sulfocyanure triple de cobalt,
de mercure et de zinc.



COURTILIÈRE INTOXIQUÉE

Cristaux de sulfocyanure triple de cobalt,
de mercure et de zinc et cristaux de Montequi



FOIE DE POULET INTOXIQUÉ

térisons seulement du sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc que nous reproduisons ici (voir planche en couleur n° 1).

Au contraire, dans le foie du poulet n° 3, il y a une assez forte dose de cuivre normal. Nous obtenons surtout des cristaux de Montequi (voir planche en couleur n° 2).

Quand nous avons fait agir l'hydrogène sulfuré en milieu acétique, nous avons obtenu un mélange de sulfures de cuivre, de fer et de zinc; le sulfure de cuivre est insoluble dans l'acide sulfurique au dixième. On peut le séparer ainsi du sulfure de zinc et du sulfure de fer par filtration ou centrifugation de la solution. Ce résidu est repris par l'acide chlorhydrique très étendu et une goutte d'acide azotique. On chauffe, on dilue, on ajoute du ferrocyanure de potassium qui donne un précipité rouge de ferrocyanure de cuivre.

Si nous avons ajouté à ce chapitre ces quelques observations qui ne concernent pas directement la question que nous étudions, c'est que nous avons pensé qu'elles étaient suffisamment intéressantes pour les signaler.

IV. — RÉSUMÉ

Nous pouvons conclure de ces essais que :

1° Quelle que soit la dose du phosphure de zinc ingérée et le temps écoulé entre la mort de l'animal et la recherche du toxique, c'est toujours dans la muqueuse interne du gésier qu'il faudra rechercher le poison (*).

(*) Il est à noter que, de façon générale, pour déterminer la nature d'une intoxication chez un poulet, ou un canard, il faudra toujours s'adresser à la muqueuse interne du gésier. On nous a apporté un jour un jeune canard d'Inde mort brutalement, alors que quelques heures auparavant il paraissait jouir d'une excellente santé. A l'autopsie, l'œsophage, le jabot ne présentaient rien d'anormal, mais dans la muqueuse interne du gésier, nous avons trouvé de grosses arêtes de poisson, causes de la mort subite de l'animal. La même constatation a pu être faite chez d'autres canards qui vivaient avec celui précédemment examiné et qui sont morts après lui.

2° Si la dose de toxique absorbée est grande, la mort de l'animal étant rapide, l'analyse du jabot renseigne nettement et par la caractérisation de l'hydrogène phosphoré et par le dosage du zinc.

3° Si la dose de toxique absorbée est faible, on ne pourra pas caractériser l'hydrogène phosphoré (surtout si la mort remonte à plusieurs jours), mais une caractérisation et un dosage du zinc donneront de fortes présomptions pour une intoxication par le phosphure de zinc, présomptions confirmées par l'examen de la muqueuse interne du gésier.

4° S'il s'agit d'une intoxication lente, le zinc passe dans la circulation et on le retrouve dans le foie et même à l'état de trace dans la bile. La quantité retrouvée est d'autant plus grande que la dose administrée a été plus faible. Cette caractérisation est très probante, car dans un foie de poulet normal, nous le rappelons, nous n'avons jamais trouvé de zinc.

5° La toxicité du phosphure de zinc est bien plus grande pour le poulet que pour la courtilière : un poulet de 1 kilogramme meurt en quelques heures après avoir absorbé 10 centigrammes de toxique; une courtilière pesant 2 grammes meurt dans les mêmes conditions d'expérience — même appât, même température extérieure — au bout de huit jours, nous le verrons, après avoir absorbé 5 mg. de phosphure de zinc, soit 2,50 g. de toxique pour 1 kilogramme d'insecte. Donc, une dose vingt-cinq fois plus forte entraîne une mort environ cinquante fois plus lente chez la courtilière que chez le poulet.

Si, au fur et à mesure qu'on s'élève dans l'échelle animale, la toxicité du phosphure de zinc croît dans les mêmes proportions, ce produit doit constituer pour l'homme un poison extrêmement violent.

CHAPITRE II

De l'emploi du phosphure de zinc dans la lutte contre la courtilière. Dosage du zinc chez la courtilière normale et chez la courtilière intoxiquée.

Etant donné les nombreuses régions dans lesquelles se manifeste la présence indésirable des courtilières [8], l'Asie, le Nord de l'Afrique, l'Europe occidentale et méridionale avec l'Espagne, l'Italie, la France du Sud et les départements de la Somme et de l'Oise, on s'est depuis très longtemps préoccupé des moyens de lutte contre cet insecte dont la pullulation occasionne de grands ravages dans les semis, les planches de repiquage et bouleverse toutes les cultures maraîchères et les jardins potagers.

Malgré leur intérêt, nous laisserons de côté l'étude des ennemis naturels des courtilières, de tous les moyens de lutte préventifs, de la destruction directe de l'insecte et des procédés de capture, de l'asphyxie par la noyade ou par les gaz, pour nous arrêter aux appâts empoisonnés dont les premières formules ont été données depuis longtemps.

Le principe des appâts toxiques est basé sur le fait qu'à leur période d'activité, les courtilières montent à la surface du sol pendant la nuit, surtout à la faveur de l'humidité, et qu'elles sont friandes de certaines farines et de certaines graines.

On répand la substance enrobée de poison, soit dans la couche superficielle du sol, soit au-dessus par une soirée assez chaude, après une pluie ou un arrosage.

Toutes les formules d'appâts empoisonnés renferment de l'arsenic et leur emploi était assez dangereux sur les cultures potagères et maraîchères.

En 1929, M. Malenotti, Directeur de l'Observatoire Phytopathologique de Vérone, a mis au point un procédé de lutte vraiment pratique, en choisissant comme appât le riz et comme poison le phosphure de zinc.

I. — PREPARATION DE L'APPAT TOXIQUE

Le riz est un des aliments préférés des courtilières; il s'enrobe facilement de poudre, grâce à son amidon ramolli par l'eau. De plus, si on prend des brisures de riz décortiqué que les Italiens appellent « rizine », non seulement ces brisures coûtent moins cher que le riz proprement dit, mais leur forme plus ramassée permet une meilleure conservation du poison au cours des manipulations et une distribution régulière, assez dense sur le terrain, pour un même poids de matière. Le produit type, d'après Malenotti, contiendrait 120 grains par gramme et le diamètre des grains serait de 1 à 2 millimètres.

Le phosphure de zinc que nous connaissons déjà, employé avec succès contre les blattes et les criquets, présente un grand intérêt, car s'il est incorporé à l'appât, même à la forte dose de 10 pour 100, sa saveur et son odeur spéciales n'incommodent point les courtilières. On doit employer un produit très fin, le degré de pulvérisation conditionnant l'absorption par les voies digestives de l'insecte.

La formule établie par M. Malenotti a déjà été citée dans le chapitre précédent.

Nous avons également donné la technique employée pour la préparation de l'appât toxique. Nous ferons seulement remarquer que la proportion de 25 pour 100 d'eau est nécessaire pour ramollir la couche superficielle et rendre l'amidon collant; elle est suffisante, car si on en mettait

davantage le phosphure serait entraîné par l'eau au lieu de rester fixé sur le riz.

Pour chasser en partie l'odeur de l'hydrogène phosphoré qui se dégage par contact de l'eau avec le phosphure de zinc, M. Malenotti a préconisé en 1930 le séchage du mélange préparé dans les proportions habituelles, étalé en couche mince sur une table ou une surface métallique dans une pièce chaude, bien aérée, pendant quelques heures, jusqu'à ce que l'humidité soit évaporée et que l'odeur alliacée ait disparu. On conserve cet appât dans des boîtes hermétiques et dans un local bien sec. Pour parer à la perte du poison par friction des grains secs dans les transvasements, on a élevé la dose à 5,25 ou 5,50 pour 100.

On a également substitué l'huile d'olive à l'eau dans la proportion de quatre parties en poids d'huile pour cent de brisure de riz et cinq de poison : les insectes ont été tués en deux jours bien que l'appât ainsi traité ait été trempé dans l'eau pendant cinq heures avant d'en faire usage.

II. — EMPLOI DE L'APPAT AU PHOSPHURE DE ZINC

Des différentes expériences effectuées, il résulte qu'il vaut mieux répandre l'appât en surface et ne pas le recouvrir, du moins en pleine saison chaude, opérer sur un terrain travaillé après une bonne pluie ou un bon arrosage, ne pas arroser pendant les trois ou quatre jours qui suivent et renouveler le traitement en laissant un intervalle de trois ou quatre semaines.

La dose calculée est de 20 kilogrammes par hectare; on répand l'appât à la volée.

Enfin, il vaut mieux employer l'appât tout de suite le jour de sa préparation, ou le lendemain, car il s'altère vite, surtout à l'humidité. Cette décomposition constitue d'autre part un avantage, puisque ce poison, de prime abord si dangereux pour l'homme, pour les animaux

domestiques et pour le gibier, cesse de l'être au bout de quelques jours (une à deux semaines au plus).

Pour parer à tout accident, on prescrit d'éloigner les volailles du champ pendant une semaine, ainsi que les chiens et les chats. Il est d'ailleurs prudent de ramasser et d'enfouir les courtilières empoisonnées chaque jour; après dix jours, l'appât résiduel doit être enlevé et les animaux domestiques ne doivent pas être admis sur le terrain avant huit à dix jours.

III. — TOXICITÉ DE L'APPAT VIS-A-VIS DES COURTILIÈRES

Les symptômes de l'empoisonnement des courtilières par le phosphure de zinc ont été décrits par M. Malenotti.

A une température de 22 à 24° centigrades, il a constaté que douze heures après l'absorption de trois ou quatre petits grains, l'insecte était déjà dans l'impossibilité de projeter ses déjections à distance, comme il le fait habituellement, et que ses déjections étaient devenues liquides, noires et malodorantes.

La paralysie qui débute ainsi par les muscles de l'abdomen gagne d'arrière en avant : les pattes postérieures, les premières prises, s'immobilisent à leur tour, puis ce sont les pattes moyennes, les antérieures et, en dernier lieu, les pièces buccales avec leurs palpes et leurs antennes.

Le développement de cette paralysie qui se termine par la mort est d'autant plus rapide que la quantité de poison absorbée est plus grande et la température plus élevée. Il dure parfois une semaine et plus; mais dès le troisième jour, les courtilières en cours d'intoxication cessent de commettre des dégâts, de telle sorte qu'à ce moment le résultat pratique est obtenu.

En été, les insectes meurent à la surface du sol; en automne et au printemps, ils meurent dans les galeries.

M. Malenotti a calculé quelle quantité d'appât absorbait

en moyenne une courtilière : onze sujets pesant ensemble 23,51 g., maintenus à une température supérieure à 25°, ont mangé 224 grains, ce qui représente le douzième de leur poids. La quantité moyenne de phosphure de zinc prise par un adulte serait de 8,4 mg.

IV. — RECHERCHES PERSONNELLES SUR L'INTOXICATION DES COURTILIÈRES PAR LE PHOSPHURE DE ZINC

Courtilière n° 1 (courtilière normale)

Nous avons choisi une courtilière pesant 2 grammes, tenue éloignée de tout contact possible avec du phosphure de zinc. En effet, si sur un terrain on répand un appât toxique au phosphure de zinc, certains sujets meurent assez rapidement, d'autres survivent à la suite de l'absorption d'une dose insuffisante et ne peuvent dès lors être considérés comme des sujets normaux, car à l'examen on y décèle une quantité de zinc assez élevée et ceci bien des jours après l'absorption du produit toxique. Nous avons appliqué à cette courtilière les procédés de destruction nitrosulfurique et de caractérisation précédemment étudiés.

Dans le liquide de destruction additionné de quelques gouttes de solution cobaltique au dixième (solution A, p. 19), on trouve des cristaux assez rares de sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc, bleus, et des cristaux violacés de Montequi : ce qui montre l'existence de cuivre normal dans les tissus de la courtilière.

Le zinc a été séparé par notre technique et dosé par la méthode de Breyer, à titre d'essai.

Le zinc normal d'une courtilière de 2 grammes est inférieur à 0,0002 g.

Courtilière n° 2 (courtilière intoxiquée)

L'appât a été préparé selon le procédé de M. Malenotti, en utilisant le phosphure de zinc titré par nous. Nous avons

intoxiqué simultanément une courtilière de 2,50 g. et deux petites courtilières pesant chacune 1 gramme.

La température extérieure était assez basse, 10 à 12°. Les insectes ont succombé le neuvième jour, tous les symptômes de l'intoxication décrits par M. Malenotti ayant été observés par nous.

On place les deux petites courtilières dans un poudrier en adoptant le dispositif de caractérisation déjà utilisé pour le poulet.

Le papier à l'iodomercurate de potassium devient assez rapidement jaune orangé intense.

La grosse courtilière a été détruite par la méthode nitro-sulfurique. On a caractérisé le zinc par le sulfocyanure triple de cobalt, de mercure et de zinc : le précipité obtenu, formé de beaux cristaux bleus, est abondant.

Le dosage effectué selon notre technique nous conduit à une dose de 0,0038 g. Zn pour un insecte de 2,50 g. qui aurait absorbé dans ces conditions 0,0051 g. de phosphure de zinc.

Courtilière n° 3 (courtilière intoxiquée)

L'intoxication a été faite par le même appât, mais dans l'atmosphère du laboratoire, par conséquent à une température plus élevée. La mort survient au bout de trois jours pour une petite courtilière, seulement quatre jours après pour une grosse courtilière.

Nous caractérisons le phosphure d'hydrogène dans la petite courtilière.

On retrouve chez la grosse courtilière pesant 1,35 g. un poids de zinc de 0,0024 : d'où on déduit qu'elle aurait absorbé 0,0031 g. de phosphure de zinc.

QUATRIÈME PARTIE

DE LA LÉGISLATION DU PHOSPHURE DE ZINC

Législation du phosphure de zinc

Nous venons d'examiner, dans le chapitre précédent, les services que peut rendre le phosphure de zinc en agriculture. Mais en France, il ne faut pas oublier que la préparation et la vente des appâts toxiques au phosphure de zinc ne sont pas libres.

Avant le décret de septembre 1916, le commerce des substances vénéneuses était régi en France par la Loi du 19 juillet 1845, complétée par l'Ordonnance Royale du 29 octobre 1846.

Dans l'Ordonnance Royale de 1846, l'article 8 concerne les produits toxiques réservés aux usages agricoles :

« L'arsenic et ses composés ne pourront être vendus, pour d'autres usages que la médecine, que combinés avec d'autres substances. Les formules de ces préparations seront arrêtées sous l'approbation de notre Ministre Secrétaire d'Etat de l'Agriculture et du Commerce, savoir : pour le traitement des animaux domestiques par le Conseil des Professeurs de l'Ecole Royale Vétérinaire d'Alfort, pour la destruction des animaux nuisibles et pour la conservation des peaux et objets d'histoire naturelle, par l'Ecole de Pharmacie. »

Il n'y a donc à ce moment là, ni formule officielle immuable pour la préparation de ces produits, ni interdiction de vente pour certains commerçants.

Le décret du 14 septembre 1916, en classant les substances vénéneuses en trois tableaux, A, B, C, établit une réglementation spéciale pour les produits qui nous intéressent ici.

« Art. 9. — L'emploi des substances du tableau A pour la destruction des parasites nuisibles à l'agriculture est

interdit dans les cultures maraîchères et fourragères, ainsi que dans toutes autres cultures pour lesquelles leur emploi n'aura pas été autorisé par arrêté du Ministre de l'Agriculture; cet arrêté fixera pour chaque nature de culture et pour chaque région, les conditions auxquelles l'autorisation sera subordonnée ainsi que les époques de l'année pendant lesquelles l'emploi des dites substances sera prohibé.

« Art. 10. — Sont interdites la mise en vente et la vente des dites substances en vue de leur emploi à la destruction des parasites nuisibles à l'agriculture, dans d'autres conditions que celles fixées à l'article précédent.

« Art. 12. — Les substances visées au présent titre, *ne peuvent être délivrées en nature* lorsqu'elles sont destinées à la destruction des sauterelles, des rongeurs, des taupes et des bêtes fauves. *Elles doivent être mélangées à dix fois au moins leur poids de substance inerte et insoluble, puis additionnées d'une matière colorante intense, noire, verte ou bleue.*

« Par dérogation à l'article 2, *la vente de ces mélanges est interdite à quiconque n'est pas pourvu du diplôme de pharmacien.* »

Le développement des applications scientifiques à l'agriculture a rendu nécessaire une réglementation spéciale pour les substances du tableau A [1] lorsque ces substances sont destinées aux usages commerciaux ou industriels.

L'article 12 paraît limiter les catégories d'animaux à détruire, mais une instruction de 1922 étend la réglementation en vigueur à la destruction de tous les animaux dont on veut se débarrasser, aux insectes, aux oiseaux et même aux animaux domestiques, quand leur destruction est reconnue nécessaire et parfois même urgente.

En ce qui concerne les appâts toxiques, des règles spéciales rigoureuses ont été prévues à cette intention; cette rigueur s'explique par le fait que les appâts empoisonnés constitués par des produits servant à l'alimentation, mélan-

gés à des toxiques, peuvent, par suite de méprises, provoquer des accidents mortels.

Avant le décret de 1916, la vente de ces produits était libre pour tous ceux qui avaient fait une déclaration préalable : marchands de couleurs, armuriers, etc. Mais depuis 1916, la vente des appâts est interdite à quiconque n'est pas pourvu du diplôme de pharmacien, prohibition de vente qui équivaudra le plus souvent à celle de préparer.

En réalité, le législateur a estimé nécessaire de confier cette préparation et cette vente aux pharmaciens, afin que les acheteurs puissent en recevoir les conseils de prudence indispensables.

En ce qui concerne le phosphure de zinc, il faut, par exemple, éviter de respirer la poudre et les vapeurs qui se dégagent au cours de la préparation à laquelle on renoncera si on a des blessures aux mains ou si on est atteint de nausées et de vomissements. Pendant la manipulation, il faut éviter de porter les doigts à la bouche et aux yeux.

En 1929, paraissent les travaux de M. Malenotti. La question de l'utilisation du phosphure de zinc pour la destruction des courtilières, en se reportant à la législation de 1916, n'est plus en accord avec la loi du 3 juin 1927, concernant la police rurale et la destruction des animaux nuisibles par des organisations syndicales : commerçants et agriculteurs ne tiennent malheureusement aucun compte des réglementations en vigueur, d'où l'arrêté du Ministre de l'Agriculture du 1er février 1933.

Arrêté ministériel du 1er février 1933
(*Journal Officiel* du 5 février)

« Article premier. — L'emploi du phosphure de zinc pour la destruction des courtilières est autorisé sous les réserves fixées ci-après, dans les zones infestées, délimitées par le Ministre de l'Agriculture.

« Art. 2. — La destruction des courtilières au moyen du

phosphure de zinc, sera organisée dans chaque département par arrêté préfectoral.

« Elle sera effectuée sous la surveillance des maires ou de leur délégué, par les soins du Syndicat de Défense des Cultures, conformément aux directives données par le Service de la Défense des Végétaux.

« Art. 3. — La préparation des appâts empoisonnés sera placée sous la surveillance du service d'Inspection des Pharmacies.

« Cette opération devra être effectuée par les pharmaciens, dans les conditions fixées par l'article 12 du décret du 14 septembre 1916.

« Les pharmaciens pourront faire procéder à cette préparation sous leur contrôle dans des locaux appartenant aux Syndicats de Défense.

« Dans ce cas, les bons de commande de phosphure de zinc établis par les Syndicats, devront être visés par les pharmaciens chargés de la confection des appâts empoisonnés.

« Il est interdit aux pharmaciens et aux non-pharmaciens de vendre à des particuliers des paquets contenant du phosphure de zinc et les matières nécessaires pour permettre à ces derniers de préparer eux-mêmes un appât empoisonné. »

Arrêté préfectoral du 11 décembre 1933
(Département de la Gironde)

« Article premier. — L'emploi du phosphure de zinc pour la destruction des courtilières est autorisé dans tout le département de la Gironde, sous les réserves fixées ci-après :

(Suivent ici les articles 2 et 3 de l'arrêté ministériel du 1er février.)

« Art. 4. — Dans les communes où il n'existe pas de Syndicat de Défense des Cultures régulièrement constitué,

il est possible d'utiliser pour la destruction des courtilières, des appâts au fluosilicate de baryum, l'emploi de ce produit n'étant soumis à aucune restriction. Ces mêmes appâts peuvent être employés dans les communes où le Syndicat existe, mais il reste loisible à cet organisme d'employer l'appât au phosphure de zinc, préparé par les pharmaciens ou sous leur contrôle, dans les conditions prévues ci-dessus. »

De tout ce qui précède, il résulte :

Que le pharmacien a seul le droit de préparer ou de faire préparer sous son contrôle, les appâts toxiques au phosphure de zinc;

Qu'il est interdit aux pharmaciens de délivrer du phosphure de zinc en nature.

D'après une enquête du Docteur Lafond, dont le résultat a été publié dans le *Bulletin Pharmaceutique du Sud-Est* depuis 1929 et avant 1933, le phosphure de zinc était vendu à tout venant, sans demande écrite, ni formalité; il était délivré en boîtes quelconques, étiquetées ou non, et même quelquefois en sacs de papier.

En ce qui concerne la vente des appâts toxiques, il faut distinguer l'organisation de la destruction des courtilières sur de grandes étendues, par les Syndicats de Défense (c'est la modalité de cette vente en gros que fixe l'arrêté du 1er février 1933) et la vente aux particuliers. Celle-ci doit être effectuée par les pharmaciens dans les conditions fixées par l'article 12 du décret du 14 septembre 1916.

Les sorties de phosphure de zinc seront consignées sur le registre d'ordonnance.

Une Commission instituée au Ministère de l'Agriculture par arrêté en date du 30 octobre 1934, devait étudier les conditions d'emploi des substances toxiques dans la lutte contre les parasites, insectes et animaux nuisibles à l'agriculture et envisager une nouvelle réglementation qui n'est pas encore connue.

CONCLUSIONS

I. — Nous avons mis au point, dans la première partie de ce travail, un test toxicologique du zinc : la formation de mercurisulfocyanate cobaltique et zincique qui permet la caractérisation de quelques gammas de ce métal dans un liquide de destruction.

De plus, nous avons fixé la composition quantitative du phosphure de zinc officinal. Pour doser le phosphore contenu dans le phosphure de zinc, nous avons abandonné les vieux procédés de Carius au tube scellé et de Messinger, et nous avons mis au point une technique nouvelle.

Pour cela, nous nous sommes inspiré des procédés de dosage du phosphure d'hydrogène, impureté de l'acétylène, et nous avons oxydé directement le phosphure de zinc par l'acide azotique et le nitrate d'argent, ou par l'acide azotique et le chlorure de mercure II, en terminant par un dosage pondéral.

Après avoir évalué le zinc par une méthode connue, celle de Fahlberg, nous avons conclu que le phosphure de zinc à 100 pour 100 du Codex est une fiction : l'article le concernant nous paraît devoir être révisé en entier.

II. — Dans une intoxication par le phosphure de zinc, il est peut-être difficile, dans quelques cas, de caractériser le phosphure d'hydrogène provenant de la décomposition du

phosphure de zinc; en revanche, on pourra toujours, non seulement caractériser, mais doser le zinc, d'où la nécessité d'avoir à sa disposition une technique de microdosage facile à utiliser en toxicologie.

Nous avons abandonné la technique de Gabriel Bertrand et les procédés pondéraux trop délicats, le procédé néphélométrique de Breyer et le procédé à la dithizone de Hellmut-Fischer et Gr. Leopoldi, et nous avons essayé quelques procédés volumétriques.

Au procédé de Rudolf Lang, commode pour des doses de zinc allant de 200 mg. à 5 mg., nous avons préféré un procédé volumétrique dont le principe est le même que celui de Giaya et de Mme Mousseron.

Nous avons fixé d'une façon nette les meilleures conditions de précipitation du ferrocyanure double de zinc et de potassium et, par dosage du ferrocyanure non entré en réaction, nous avons déterminé de petites doses de zinc avec une précision qui nous a donné satisfaction.

Cette technique est d'une réalisation facile; nous l'avons appliquée au cas général de la recherche toxicologique.

III. — Dès lors, il nous était facile d'examiner quelques cas d'intoxications par le phosphure de zinc chez le poulet et d'en tirer quelques conclusions pratiques quant à la marche à suivre pour résoudre le problème quelquefois posé aux pharmaciens : ce poulet a-t-il été empoisonné par un appât toxique ?

De plus, nous avons dosé le zinc chez la courtilière normale et chez la courtilière intoxiquée, et les résultats que nous avons trouvés concordent avec ceux déterminés empiriquement par M. Malenotti.

L'emploi du phosphure de zinc se généralisant dans l'agriculture, nous avons fixé les modalités actuelles de la préparation et de la vente de ce produit, question qui nous avait semblé un peu confuse.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir résolu tous les problèmes concernant le phosphure de zinc; notre étude, nous le savons, est par certains points incomplète, mais nous avons posé les premières bases d'une question que d'autres pourront enrichir de connaissances nouvelles.

Vu : *Le Doyen*,
P. MAURIAC

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
J.-A. LABAT

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 25 Novembre 1940.
Le Recteur de l'Académie,
G. BOUSSAGOL.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bosviel (J.), Dufau, Rozat et Toraude. — Législation française des substances vénéneuses.
2. Breyer. — *In* Scott (W.-W.), Standard methods of chemical analysis. New-York, 2e éd., 1917, p. 487.
3. Cazaux (Magdeleine). — Pour déceler le phosphure de zinc. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1933, **1**, 43.
4. Cooper (G.), Vosburgh (W.-C.), Clayton (W.-J.) et Pfann (H.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 393-394; *in Doc. Soc. Chim. France*, mars 1939, 198.
5. Day et Taggart. — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1928, **20**, 545.
6. Delezenne (G.). — *Thèse doctorat Sciences Nat.*, Paris, 1919.
7. Feytaud (Docteur J.). — A propos d'un nouveau moyen de lutte contre la Courtilière. *Revue de Zoologie agricole et appliquée*, juillet 1930.
8. Feytaud (Docteur J.). — La Courtilière. *Revue de Zoologie agricole et appliquée*, 1933, nos 6 à 12.
9. Fhahn et Vieweg (K.). — Emploi de la 8-oxyquinoléine pour le dosage du magnésium, du zinc et de l'aluminium; séparation de l'aluminium ou du zinc d'avec le magnésium, les métaux alcalins et alcalino-terreux, et du magnésium d'avec les alcalins. *Journ. de Pharmacie et de Chimie*, juillet 1928, **8**, 89.
10. Funk (H.) et Ditt (M.). — *Ztschr. für Anal. Chem.*, cité d'après *Journ. de Pharmacie et de Chimie*, 1933, p. 353.
11. Giaya. — Le zinc dans l'organisme humain. *Thèse doctorat Université (Pharmacie)*; in *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1920, **170**, 906.
12. Guillaume. — La question du phosphure de zinc en phytopharmacie. *Gazette des Pharmacies*, 15 août 1938.
13. Hellmut-Fischer et Leopoldi (Gr.). — Méthode de détection du zinc par la dithizone. Caractérisation et détermination de petites quantités de zinc. *Ztschr. für Anal. Chem.*, 1936, **107**, 241.
14. Isbell (H.-G.). — Détermination colorimétrique du zinc et

autres impuretés dans le cadmium. *Ind. Eng. Chem. Anal.*, juillet 1932, **4**, 284-286.

15. Kolthoff et Pearson (E.-A.). — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, janvier 1932, **4**, 147-150.
16. Lang (Rudolf). — Détermination du zinc par la voie iodométrique. *Ztschr. für Anal. Chem.*, 1929, **79**, 161.
17. Lang (Rudolf). — Détermination du zinc par la voie iodométrique. *Ztschr. für Anal. Chem.*, 1933, **93**, 21.
18. Lemos (A.-C.). — Contribution à l'étude toxicologique expérimentale du manganèse. *Thèse doctorat Pharmacie*, Paris, 1938.
19. Low (A.-H.). — Technical methods of analysis. New-York, 1911.
20. Malenotti (E.). — Un remedio sicuro contro le grillotalpa. *Il Cultivator*, Casale Monferrato, 1929, n° 21.
21. Marckwald (W.) et Gebhardt (H.). — Dosage gravimétrique du zinc au moyen de la cyanamide. *Journ. de Pharmacie et de Chimie*, janvier 1927, **5**, 27.
22. Montequi Diaz de Plaza (Ric.). — Le mercurisulfocyanate cuivrique zincique et ses applications. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1923, p. 76.
23. Möser et Brükl. — *Ztschr. Anorg. Chem.*, 1922, **121**, 73.
24. Mousseron (M^me^ M.). — La microanalyse du fer et du zinc. *Thèse doctorat Université (Pharmacie)*, Montpellier, 1932.
25. Ogier et Kohn-Abrest. — Traité de chimie toxicologique, 1924, **1**, 759.
26. Pascal (Paul). — Traité de chimie minérale, **7**, 229.
27. Quick (A.-J.). — *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 1933, **5**, 26.
28. Raulin. — Etudes chimiques sur la végétation. *Thèse doctorat Sciences Physiques*, Paris, 1870.
29. Reckleben. — *Ztschr. für Anal. Chem.*, 1915, **54**, 241.
30. Sahyun et Feldkamp (R.-F.). — *Journ. Biol. Chem.*, 1936, **116**, 555-562.
31. Spacu et M^lle^ Ripan. — *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **34**, 2036; et 1924, **36**, 424.
32. Teitelbaum (M.). — Contribution à la microanalyse colorimétrique. Dosage du Bi, Al, Zn. *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **50**, 1507.
33. Weyl (Docteur Th.) (traduit par R. Cornubert). — Les méthodes de la chimie organique.
34. Wurtz (Ad.). — Dictionnaire de chimie pure et appliquée, **3**, 763.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

AVANT-PROPOS 9

INTRODUCTION 11

PREMIÈRE PARTIE

Etude chimique du phosphure de zinc

CHAPITRE PREMIER. — PRÉPARATIONS, PROPRIÉTÉS 15

I. — *Préparations* 15

II. — *Propriétés* 16

CHAPITRE II. — CARACTÈRES ANALYTIQUES DU PHOSPHURE DE ZINC. NOUVELLE RÉACTION MICROCHIMIQUE DE CARACTÉRISATION DE L'ION ZINC 17

I. — *Caractères analytiques du phosphore* 17

II. — *Caractères analytiques du zinc* 18

III. — *Nouvelle réaction microchimique de caractérisation de l'ion zinc* 18

Recherches personnelles 18

Des conditions de précipitation 20

De la sensibilité de la réaction 21

De la spécificité de la réaction 23

Cette réaction peut-elle être utilisée pour un dosage ? 23

CHAPITRE III. — DE LA COMPOSITION QUANTITATIVE DU PHOSPHURE DE ZINC OFFICINAL 26

I. — *Dosage du phosphore* 27

Anciens procédés :

Méthode de Carius au tube scellé 27

Méthode de Messinger 28

Nouveaux procédés :

Méthode de Naquet (recherches personnelles) 28

Dosage du phosphore dans le phosphure de zinc (recherches personnelles) 36

Procédé au nitrate d'argent 36

Procédé au chlorure de mercure II ... 40

II. — *Dosage du zinc* 42

DEUXIÈME PARTIE

Nouvelle méthode de microdosage du zinc. Son application à la recherche toxicologique.

Pages

CHAPITRE PREMIER. — DE L'UTILITÉ D'UNE MÉTHODE DE MICRODOSAGE DU ZINC DANS CE TRAVAIL 47

CHAPITRE II. — DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS UTILISÉS JUSQU'A CE JOUR POUR LE MICRODOSAGE DU ZINC 49
I. — *Procédés pondéraux* 49
II. — *Procédés néphélométriques et colorimétriques* 51
Méthode de Breyer 51
Procédé au sulfure de sodium 52
Méthode de Teitelbaum 53
Procédé à la dithizone de Hellmut-Fischer et Gr. Leopoldi 53
Caractérisation du zinc par la dithizone ... 53
Détermination quantitative de petites quantités de zinc 58
III. — *Procédés volumétriques* 60
Procédé de Rudolf Lang 60
Recherches personnelles 65
Procédé de Giaya 69
Méthode de M^me^ Mousseron 70

CHAPITRE III. — CONDITIONS NÉCESSAIRES POUR OBTENIR UNE BONNE PRÉCIPITATION DU FERROCYANURE DOUBLE DE ZINC ET DE POTASSIUM. MÉTHODE DE HAËN. RECHERCHES PERSONNELLES 72
I. — *Conditions d'une bonne précipitation* 72
II. — *Méthode de Haën. Recherches personnelles* 73

CHAPITRE IV. — NOUVEAU PROCÉDÉ DE MICRODOSAGE DU ZINC... 76
I. — *Principe* 76
II. — *Solutions utilisées pour ce dosage* 77
III. — *Mode opératoire* 78

CHAPITRE V. — APPLICATION DE LA MÉTHODE PRÉCÉDENTE AU DOSAGE DU ZINC DANS UN CAS D'INTOXICATION. ZINC NORMAL CHEZ L'HOMME 81
I. — *Destruction de la matière organique* 81
II. — *Séparation du zinc* 83
Caractérisation du zinc 84
Dosage du zinc 84
Observations 86
Résultats 87
III. — *Zinc normal chez l'homme* 87

TROISIÈME PARTIE

Étude de quelques intoxications par le phosphure de zinc chez le poulet. De l'emploi de ce composé dans la lutte contre les courtilières. Zinc normal chez la courtilière. Dosage du zinc chez la courtilière intoxiquée.

Pages

CHAPITRE PREMIER. — DE L'INTOXICATION DU POULET PAR LE PHOSPHURE DE ZINC 91
I. — *Généralités* 91
Le poison 91
L'autopsie. Le prélèvement des organes 92
Traitement du jabot et de la muqueuse interne du gésier. Caractérisation du phosphure d'hydrogène 93
Caractérisation du zinc. Son dosage 94
II. — *Examen de quelques cas d'intoxication* 95
Poulet n° 1 95
Poulet n° 2 96
Poulet n° 3 96
III. — *Appendice* 97
IV. — *Résumé* 99

CHAPITRE II. — DE L'EMPLOI DU PHOSPHURE DE ZINC DANS LA LUTTE CONTRE LA COURTILIÈRE. DOSAGE DU ZINC CHEZ LA COURTILIÈRE INTOXIQUÉE 101
I. — *Préparation de l'appât toxique* 102
II. — *Emploi de l'appât au phosphure de zinc* 103
III. — *Toxicité de l'appât vis-à-vis des courtilières* 104
IV. — *Recherches personnelles sur l'intoxication des courtilières par le phosphure de zinc* 105
Courtilière n° 1 (courtilière normale) 105
Courtilière n° 2 (courtilière intoxiquée) 105
Courtilière n° 3 (courtilière intoxiquée) 106

QUATRIÈME PARTIE

De la législation du phosphure de zinc

LÉGISLATION DU PHOSPHURE DE ZINC 109

CONCLUSIONS 115
BIBLIOGRAPHIE 119

Bordeaux. — Imp. E. DROUILLARD, place de la Victoire, 3.